

N° d'enregistrement
au CNRS :
12 185

T H E S E

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Francis MILLOT

CONDENSATION BIDIMENSIONNELLE DE L'ARGON ADSORBE
SUR DES HALOGENURES LAMELLAIRES

Soutenue le 12 décembre 1975, devant la Commission d'Examen

MM. DUVAL

Président

BALESDENT

HEROLD

Examineurs

LARHER

THOMY

N° d'enregistrement
au CNRS :
12 185

T H E S E

PRESENTEE

**A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE NANCY**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Francis MILLOT

**CONDENSATION BIDIMENSIONNELLE DE L'ARGON ADSORBE
SUR DES HALOGENURES LAMELLAIRES**

Soutenue le 12 décembre 1975, devant la Commission d'Examen

MM. DUVAL

Président

BALESDENT

HEROLD

Examineurs

LARHER

THOMY

THESE

PRESENTER

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES



CONDENSATION DIMENSIONNELLE DE L'ANION AMMONIAC
SUR DES HALOGENURES LITHIQUES

Présentée et soutenue publiquement le 15 Mars 1975 par

M. DUBAL

M. DUBAL

BALESTANT

HEROLD

LARSEN

THOMY

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué au Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay dans la Section des Recherches de l'Interaction du Rayonnement avec la Matière. Je remercie Monsieur J. SUTTON, Chef de cette Section, de son attitude bienveillante à mon égard.

Monsieur Y. LARHER, auquel incombait la responsabilité de cette thèse, m'a apporté beaucoup plus que le support de ses connaissances expérimentales et théoriques. Je veux l'en remercier ici.

Je remercie Monsieur X. DUVAL, Professeur à Nancy, qui a accepté de diriger cette thèse et Monsieur A. THOMY, Maître de Recherches, des conseils qu'ils m'ont donnés au cours des discussions toujours fructueuses que nous avons eues.

Je remercie Messieurs A. HEROLD et D. BALESSENT, Professeurs à Nancy, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Enfin, je remercie le C.N.R.S. qui a financé en partie la construction de mon cryostat à hélium dans le cadre de l'action thématique "Surfaces" D 8 1C1 ; ainsi que Monsieur TESTARD, ingénieur à Saclay, qui, grâce à ses conseils, m'en a facilité grandement la réalisation.

PLAN

CHAPITRE I - INTRODUCTION

CHAPITRE II - METHODE THERMODYNAMIQUE D'ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

A mes parents,

A Danièle.

II.1 - Règle des phases

II.2 - Énergie interne, entropie et Énergie libre des couches adsorbées

CHAPITRE III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1 - Mesure des isothermes d'adsorption

III.2 - Préparation des adsorbents

CHAPITRE IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE V - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

PREMIERE PARTIE - ENERGIE INTERNE, ENTROPIE ET ENERGIE LIBRE DES PREMIERES COUCHES ADSORBÉES

V.1 - Incompatibilité dimensionnelle adsorbé-adsorbant

V.2 - Énergie d'interaction adsorbé-adsorbant

V.3 - Entropie et structure des premières couches adsorbées

V.4 - Variation de l'énergie libre de la couche adsorbée avec la dilution

V.5 - Énergie libre et position des atomes sur la surface

V.6 - Énergie d'interaction adsorbé-adsorbant

P L A N

	Page
<u>CHAPITRE I</u> - INTRODUCTION	4
<u>CHAPITRE II</u> - METHODE THERMODYNAMIQUE D'ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	8
II.1 - Règle des phases	
II.2 - Energie interne, entropie et énergie libre des couches adsorbées	
<u>CHAPITRE III</u> - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	11
III.1 - Mesure des isothermes d'adsorption	
III.2 - Préparation des adsorbants	
<u>CHAPITRE IV</u> - RESULTATS EXPERIMENTAUX	26
<u>CHAPITRE V</u> - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	
PREMIERE PARTIE - ENERGIE INTERNE, ENTROPIE ET ENERGIE LIBRE DES PREMIERES COUCHES ADSORBEES	77
V.1 - Incompatibilité dimensionnelle adsorbat-adsorbant	
V.2 - Energie d'interaction adsorbat-adsorbant	
V.3 - Entropie et structure des premières couches adsorbées	
V.4 - Variations de l'énergie libre de la couche adsorbée avec sa dilatation	
V.5 - Energie libre et position des atomes sur la surface	
V.6 - Energie d'interaction adsorbat-adsorbant	

CHAPITRE VI - DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX -

FORMATION DES COUCHES DENSES AU-DELA DE LA PREMIERE

110

VI.1 - Introduction

VI.2 - Structure de la première couche adsorbée au-delà de la première marche

VI.3 - Entropie et structure des couches adsorbées au-delà de la première

VI.4 - Energie interne des couches adsorbées au-delà de la première

VI.5 - Energie libre des couches adsorbées au-delà de la première et problème de la décroissance de l'énergie potentielle avec la distance

VI.6 - Conclusion

CHAPITRE VII - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX -

TEMPERATURE CRITIQUE DE CONDENSATION BIDIMENSIONNELLE 136

VII.1 - Introduction

VII.2 - Méthode de détermination d'une température critique bidimensionnelle à partir d'un réseau d'isothermes d'adsorption

VII.3 - Température critique des couches adsorbées : aspect théorique

VII.4 - Température critique des couches adsorbées : résultats déjà obtenus

VII.5 - Résultats expérimentaux

VII.6 - Température critique et énergie d'interaction adsorbat-adsorbat

VII.7 - Influence du relief de potentiel sur la température critique

VII.8 - Quelques hypothèses qui concernent le comportement critique des couches d'argon et de méthane au voisinage de $i = 0$

VII.9 - Comparaison des températures critiques de l'argon et du méthane adsorbés sur des halogénures lamellaires

VII.10 - Température critique des gaz rares adsorbés sur des réseaux carrés

VII.11 - Conclusion

APPENDICES

158

- 1 - Grandeurs thermodynamiques de l'argon solide entre 55 et 80 K
- 2 - Entraînement de l'argon par la vapeur de mercure
- 3 - Tensions de vapeur du xénon entre 140 et 155 K
- 4 - Tensions de vapeur de l'azote entre 55 et 63 K

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Notre intérêt se portera dans les pages qui suivent sur des isothermes d'adsorption qui n'appartiennent pas à la classification proposée par BRUNAUER / 1 / pour décrire les différentes formes d'adsorption d'un gaz sur un solide. On les a appelées isothermes à marches parce qu'elles ressemblent à des marches d'escalier dont les parties verticales traduisent des changements de phase dans les couches adsorbées.

Quoique leur découverte soit relativement récente / 2 /, l'historique de leur étude a déjà été fait plusieurs fois / 3 , 4 / et il pourrait être complété par des résultats plus récents. Il nous semble plus intéressant de dégager ce qui donne à l'étude des isothermes à marches un caractère original dans la tour de Babel qu'est l'interaction gaz-solide.

Nous avons dit observer des marches sur les isothermes d'adsorption, mais ceci n'est possible que si celle-ci a lieu sur une surface cristalline bien définie, une remarque importante puisqu'on connaîtra à priori sur quoi on adsorbe un gaz et que tous les sites d'adsorption auront sensiblement le même pouvoir attracteur vis-à-vis de l'adsorbat. D'autre part, nous sommes en présence de changements de phase bidimensionnels dans des couches adsorbées qui seront influencés de telle ou telle manière par la structure de la face adsorbante.

On conçoit qu'un terrain de recherche aussi prometteur nécessite l'abandon total de théories approchées comme BET et l'introduction d'un langage aussi simple et aussi rigoureux que possible afin de rendre compte des propriétés thermodynamiques de la couche adsorbée. Une telle préoccupation se trouve dans les travaux de HALSEY / 5 /, mais on doit à LARHER / 4 , 6 / la méthode d'analyse la mieux adaptée à l'interprétation des résultats expérimentaux que nous rappellerons brièvement et de manière très incomplète dans le Chapitre II.

Notre travail, qui consiste en l'étude de l'adsorption de l'argon sur des halogénures lamellaires, est la continuation logique des travaux de LARHER / 4 , 7 / et NARDON / 8 / qui concernaient l'adsorption du krypton, du xénon et du méthane sur ces adsorbants

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- 1 - BRUNAUER S.
The adsorption of gases and vapors.
Clarendon Press, Oxford and Princeton University Press, Princeton (1945).
- 2 - WOOTEN L.A. et BROWN C.
J. Amer. Chem. Soc., 65, 113 (1943).
- 3 - THOMY A.
Thèse, Nancy (1968).
- 4 - LARHER Y.
Thèse, Orsay (1970).
Rapport CEA - R 4089 (1971).
- 5 - CHAMPION W.M. et HALSEY G.D. Jr.
J. Phys. Chem., 57, 646 (1953).
- 6 - LARHER Y.
J. Chim. Phys., 1965, 604 (1965).
J. Chim. Phys., 65, 974 (1968).
Le Vide, 139, 22 (1969).

- 7 - LARHER Y.
J. Coll. Int. Sci., 37, 836 (1971).
- 8 - NARDON Y.
Thèse, Nancy, 1972.
Note CEA - N 1574 (1974).

CHAPITRE II

METHODE THERMODYNAMIQUE D'ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons dit dans le Chapitre I que LARHER / 1 , 2 / a développé une méthode d'analyse des isothermes à marches. Nous rappelons ici simplement les grandes lignes de celle-ci.

II.1 - Règle des phases

Supposons φ phases adsorbées sur une surface homogène en équilibre avec l'adsorbat gazeux tridimensionnel. Nous pouvons écrire $\varphi + 1$ relations de Gibbs-Duhem et les paramètres intensifs de ce système sont au nombre de 4, soit :

$$p, T, \mu \text{ et } \theta$$

Le nombre de paramètres indépendants ou variance du système est donc :

$$v = 4 - (\varphi + 1) = 3 - \varphi$$

La marche d'une isotherme correspond à un domaine monovariant puisque la pression y est une fonction de la température. Il faut alors réaliser la condition $v = 2$, c'est-à-dire avoir deux phases en équilibre sur la surface, ce qui revient à dire que la marche d'une isotherme correspond à une transition de phase du premier ordre.

II.2 - Energie interne, entropie et énergie libre des couches adsorbées

Un réseau d'isothermes à marches permet de déterminer une relation qui lie la pression d'une marche à la température. LARHER / 1 , 2 / a montré que dans le cas d'une transition phase diluée, phase dense, on peut écrire :

$$\log p^{(n)} = - \frac{h^{(g)} - u^{(n)}}{RT} + \frac{\sigma - s^{(n)}}{R} \quad (1)$$

Dans cette expression l'indice (n) est le numéro de la couche, $h^{(g)}$ et σ sont l'enthalpie et l'entropie de l'adsorbat gazeux parfait sous 1 N/m^2 . $u^{(n)}$ et $s^{(n)}$ représentent sensiblement l'énergie et l'entropie de la couche dense sans lacunes / 3 /.

L'identité formelle de la relation (1) à celle qui lie la pression de sublimation de l'adsorbat solide à la température, soit :

$$\log p^{(\infty)} = - \frac{h^{(g)} - u^{(\infty)}}{RT} + \frac{\sigma - s^{(\infty)}}{R} ,$$

permet de comparer simplement les grandeurs thermodynamiques de la couche adsorbée à celles de l'adsorbat solide :

$$\log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}} = \frac{f^{(\infty)} - f^{(n)}}{RT} = \frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{RT} + \frac{s^{(n)} - s^{(\infty)}}{R}$$

où f représente une énergie libre de Helmholtz.

Le choix d'un indice (∞) pour l'adsorbat solide correspond à l'idée simple que les grandeurs thermodynamiques d'une $n^{\text{ième}}$ couche doivent tendre vers celles de l'adsorbat solide lorsque n augmente.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- 1 - LARHER Y.
Thèse, Orsay, 1970.
Rapport CEA - R 4089 (1971).
- 2 - LARHER Y.
J. Chim. Phys., 65, 974 (1968).
- 3 - LARHER Y.
J. Chem. Soc. Faraday. Trans. I, 70, 320 (1974).

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1 - Mesure des isothermes d'adsorption

III.1.1 - Appareillage classique

La plupart de nos appareils sont ceux utilisés par LARHER / 1 /, MAURICE / 2 / et NARDON / 3 / à qui nous avons emprunté les figures.

- Deux appareils volumétriques qui permettent, soit à l'aide d'une jauge de McLeod modifiée / 12 / (figure III.1), soit d'un manomètre à huile (figure III.2) de mesurer des pressions allant respectivement de 0,1 à 300 N/m² et de 100 à 15 000 N/m² avec une précision relative toujours supérieure à 1/100 .

- Un cryostat constitué d'un bain d'azote ou d'oxygène dont la pression est réglée par un manostat cartésien (figure III.3). Il permet de travailler entre 65 et 90 K en maintenant une température constante au 1/100 K pendant plusieurs heures.

- Un thermomètre à tension de vapeur d'azote ou d'oxygène qui, entre 65 et 90 K, permet de mesurer à l'aide d'un manomètre à mercure des pressions allant de 20 000 à 100 000 N/m². La température est déduite de la mesure des tensions de vapeur de l'azote entre 65 et 77 K par MOUSSA et al. / 4 / et de l'oxygène entre 77 et 90 K par MUIJLWIJK et al. / 5 /.

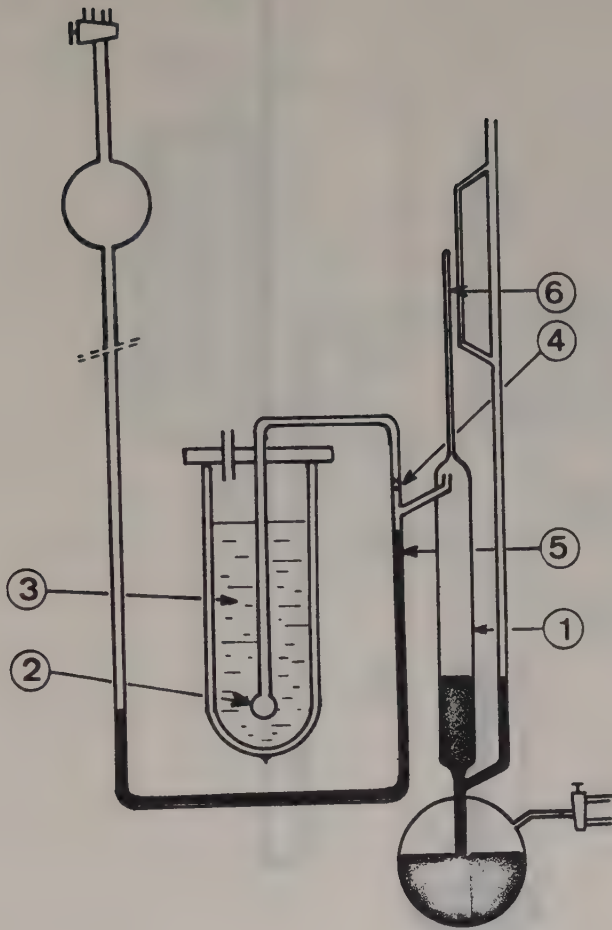


Figure III.1 - Appareil à jauge de McLeod modifiée.

En faisant varier le niveau du mercure dans le tube calibré 1
on fait régner la pression désirée dans l'ampoule d'adsorption 2
immergée dans le bain cryostatique 3
puis on ferme la vanne à bille 4
en faisant monter la colonne de mercure 5
Le gaz non adsorbé restant dans la jauge est comprimé dans le capillaire, 6
sa quantité est déterminée. On en déduit la quantité adsorbée par différence
avec la quantité initiale de gaz introduite.

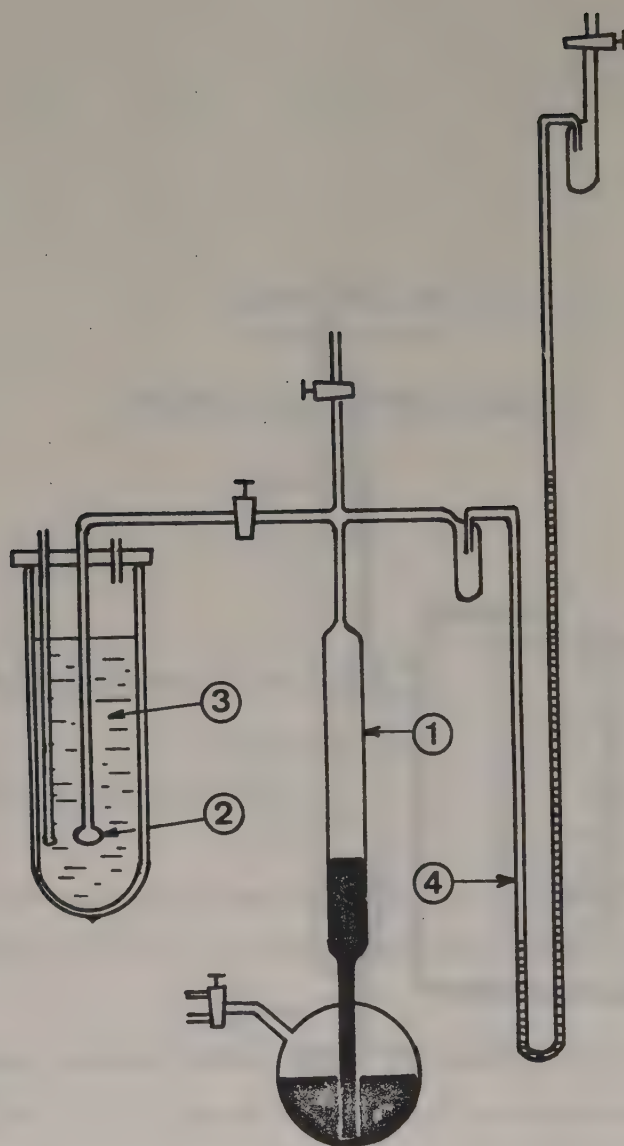


Figure III.2 - Appareil d'adsorption à manomètre à huile.

En faisant varier le niveau du mercure dans le tube calibré	1
on fait régner la pression désirée dans l'ampoule d'adsorption	2
immersion dans le bain cryostatique	3
et on mesure directement la pression à l'aide du manomètre à huile	4

L'étalonnage préalable de l'appareil permet de connaître le volume adsorbé en fonction du niveau du mercure et de la quantité initiale de gaz introduite.

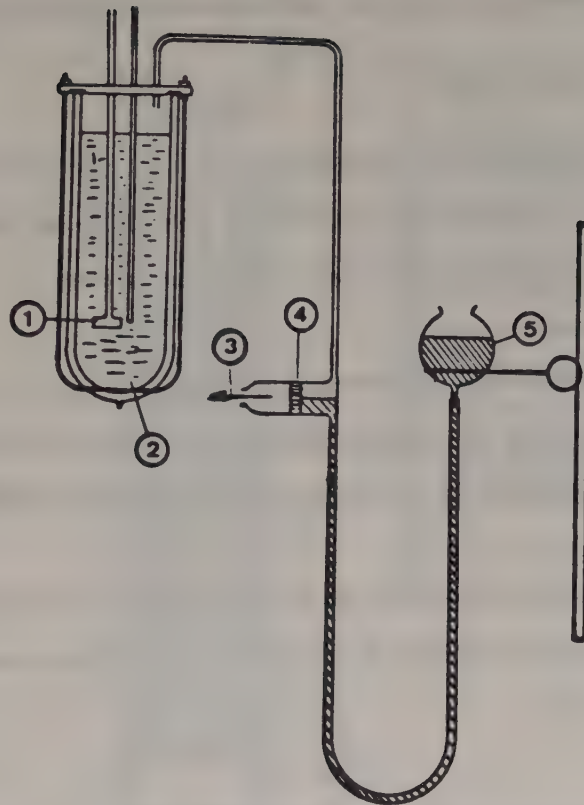


Figure III.3 - Cryostat.

L'ampoule contenant l'échantillon 1

plonge dans le bain cryostatique 2

au-dessus duquel la pression est maintenue constante par pompage 3

à travers un verre fritté partiellement obstrué par du mercure 4

En modifiant la hauteur du réservoir de mercure 5

on fait varier la pression d'évaporation du liquide cryostatique.

III.1.2 - Cryostat à hélium

Cet appareil, représenté sur la figure III.4, permet en principe de réguler des températures comprises entre 20 et 300 K, mais nous l'avons construit pour étudier le domaine 55 - 70 K.

On fait passer à travers une chaufferette, qui est constituée d'un agrégat poreux de cuivre, un courant d'hélium gazeux froid dont le débit est régulé grossièrement et qui est obtenu en pompant au-dessus d'un bain d'hélium liquide.

L'ampoule d'adsorption et le thermomètre sont en verre et ils sont entourés ainsi que la sonde de platine, par un manchon constitué de cheveux de cuivre et de feuilles d'aluminium afin de réaliser le meilleur contact thermique possible.

Ce manchon est en contact avec la chaufferette et l'effet régulateur est obtenu par le signal qu'envoie la sonde de platine à un régulateur PID qui commande l'apport de calories dans la chaufferette.

Si un tel montage expérimental permet de conserver les avantages qu'offre le verre pour la manipulation d'échantillons aussi hygroscopiques que les halogénures lamellaires, il pose quelques problèmes en ce qui concerne l'homogénéité de la température au voisinage de l'échantillon. Ainsi, nous avons pu observer que les isothermes sous-critiques déterminées avec ce cryostat présentaient des marches à peu près deux fois plus inclinées que celles déterminées avec un bain d'azote ou d'oxygène régulé par manostat cartésien. En affectant cette différence à un gradient de température dans le volume de l'échantillon on calcule un gradient moyen de 0,07 K, ce qui correspond à une variation de la pente de la marche $\frac{\Delta p}{p} = 2\%$ entre 55 et 70 K.

Nous avons par ailleurs regardé quelle est la différence de température entre l'échantillon et le thermomètre et nous avons constaté, lors d'une expérience réalisée entre 55 et 100 K, qu'il existait une différence $\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ constante sur le domaine de température ($\Delta T = 0,36 \text{ K}$ à 60 K).

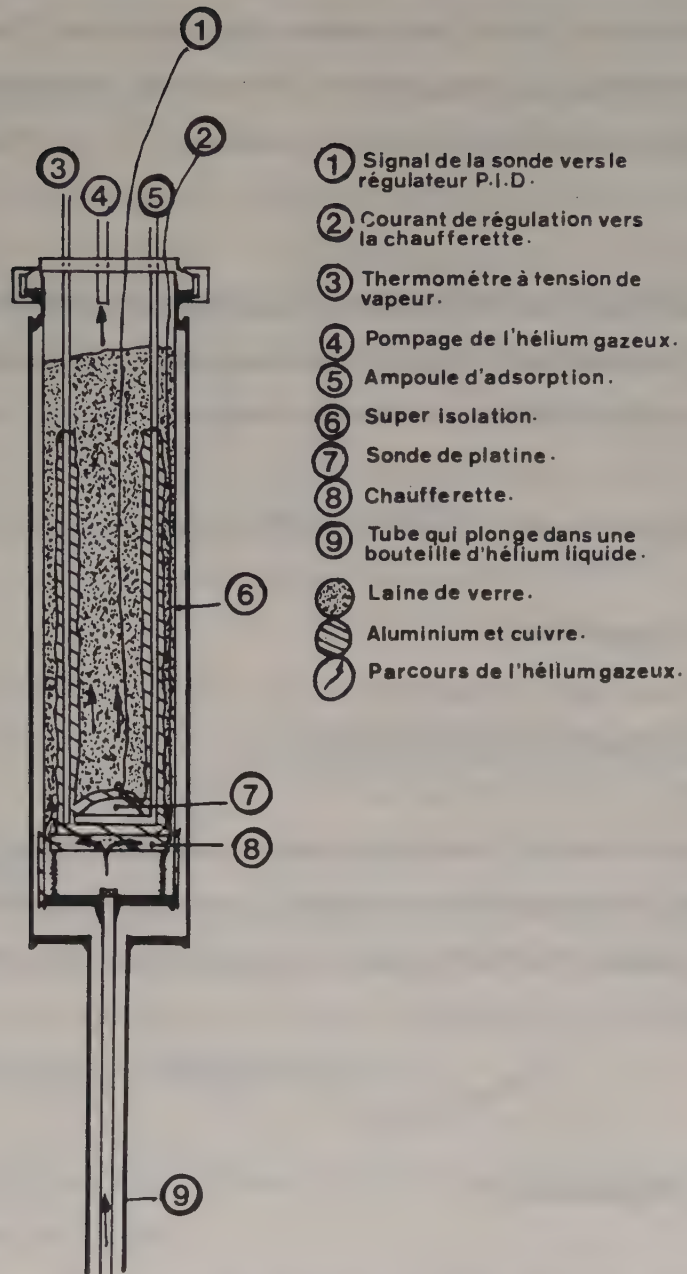


Figure III.4 - Cryostat à hélium.

Ces inconvénients sont compensés en partie par le fait qu'on peut étudier un réseau d'isothermes sans modifier le montage expérimental et en réglant la température du thermomètre à 1/100 K près pendant plusieurs heures. Ceci revient donc à faire une erreur systématique sur chaque marche d'isotherme qui peut entraîner une indétermination sur l'énergie libre de quelques $30 \text{ Joules} \cdot \text{mol}^{-1}$ et sur l'entropie de $1 \text{ Joule} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

La température est déduite de la mesure au manomètre à huile de la tension de vapeur de l'oxygène entre 62 et 70 K déterminée par MUIJLWIJK et al. / 5 / et de l'azote entre 55 et 62 K en utilisant la relation :

$$\log_{10} p_{\text{N/m}}^2 = - \frac{351,1}{T} + 4,792 + 3,5 \log_{10} T - 0,02289 T$$

discutée dans l'Appendice IV.

III.1.3 - Autres détails expérimentaux

Une étude de l'adsorption du xénon adsorbé sur CaI_2 entre 135 et 160 K a été réalisée en utilisant un thermomètre à CF_4 entre 135 et 145 K à l'aide de mesures de tension de vapeur de SIMON et al. / 6 / et à xénon entre 145 et 160 K en utilisant la relation :

$$\log_{10} p_{\text{N/m}}^2 = - \frac{803,06}{T} + 9,875$$

discutée dans l'Appendice III.

Nous avons maintenu la température du laboratoire à $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$ pendant toutes nos expériences.

Les pressions déterminées au McLeod ont été corrigées de l'effusion thermique à l'aide de la formule de TAKAISHI et SENSUI / 7 / et de l'entraînement par la vapeur de mercure que nous avons mesuré (Appendice II).

La densité de l'huile des manomètres a été mesurée par pycnométrie avec une erreur relative inférieure à 1 ‰.

III.2 - Préparation des adsorbants

Les adsorbants que nous avons utilisé sont des halogénures lamellaires de formule MX_2 (M représente le cation et X l'halogène). Leur structure cristalline est un empilement sensiblement hexagonal compact ou cubique à faces centrées d'ions halogènes dont la moitié des trous octaédriques sont occupés par les cations (WYCKOFF / 8 /) de manière à former une structure que l'on peut schématiser comme un empilement $XMXXMX \dots$ de plans triangulaires d'anions et de cations (figure III.5). Deux plans d'anions adjacents ne sont pas liés chimiquement, aussi le clivage entre ces plans permet d'obtenir une surface dans un bon état de propreté chimique.

Afin d'obtenir des faces de clivage très développées, nous avons préparé les adsorbants par sublimation dans un courant rapide de gaz inerte, une technique qui a déjà permis à LARHER / 1 , 9 /, MAURICE / 11 / et NARDON / 3 /, d'obtenir des échantillons uniformes et dont le principe est commenté sur la figure III.6. Les produits de départ sont en général des hydrates qui sont desséchés dans l'appareil à sublimer et les échantillons obtenus sont installés sur l'appareil d'adsorption et recuits sous vide à une température inférieure à leur température de frittage. Nous avons réuni dans le Tableau III.1 quelques données et résultats relatifs aux adsorbants.

On peut signaler quelques méthodes de préparation des adsorbants que nous avons utilisées dans des cas particuliers :

- La dessiccation de $MgBr_2$ a été faite en présence de NH_4Br afin d'éviter une hydrolyse du produit. Le bromure d'ammonium est ensuite éliminé par évaporation à $400^\circ C$ puis $MgBr_2$ est sublimé comme dans le cas général.

- CdI_2 a été broyé, LARHER / 1 / et NARDON / 3 / avaient en effet remarqué que la sublimation de ce produit fournit un adsorbant plus mauvais que le produit commercial.

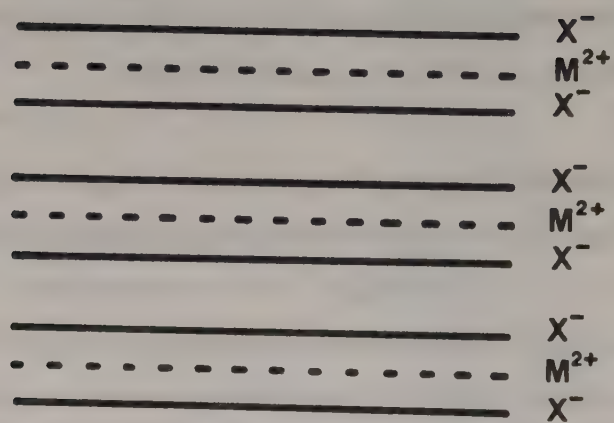


Figure III.5 - Alternance des plans d'ions halogènes X^- et métalliques M^{2+} dans les halogénures à structures lamellaire.

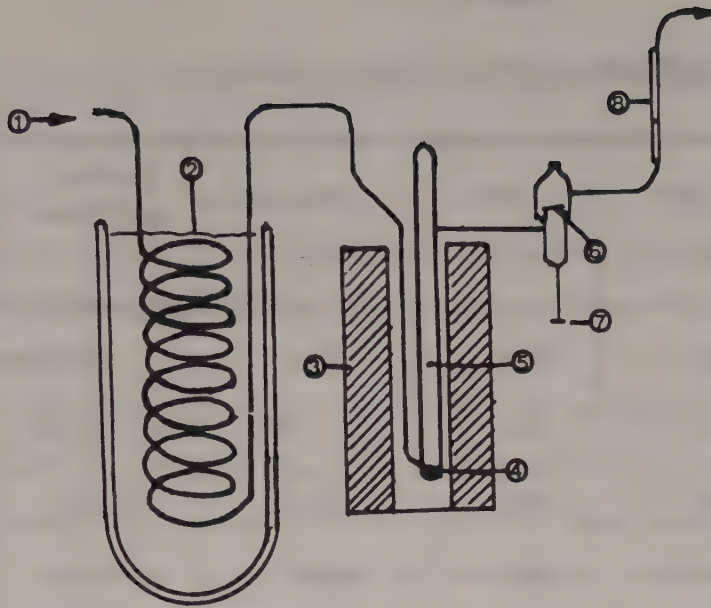


Figure III.6 - Appareil de sublimation des adsorbants.

- | | |
|--|---|
| Un courant d'azote | 1 |
| est desséché dans un serpentín plongeant dans l'oxygène liquide | 2 |
| puis arrive dans le four | 3 |
| et au contact de l'échantillon chaud | 4 |
| entraîne des vapeurs d'adsorbant dans le tube de quartz, | 5 |
| refroidies puis recueillies sur une toile de nylon | 6 |
| d'où, par tapotement, on les fait tomber dans l'ampoule d'adsorption | 7 |
| Le débit gazux voisin de 1 l/mn est contrôlé grâce au débitmètre | 8 |

TABLEAU III.1

Données et résultats relatifs aux adsorbants

Adsorbant	T fusion ⁺ °C	T 1 torr ⁺ °C	T préparation °C	Surface spécifique	Nombre de feuillets XMX
FeCl ₃	304	194	200	sublimé sous vide	
NiCl ₂	1 001	684	660 , 700	24,50,76	41,21,13
FeCl ₂	650	582	630	10,14	101,76
NiBr ₂	650	653	650	37,35	18,19
MgBr ₂	700	-	650	10, 5	84,150
MnBr ₂	décompose	-	600	8	86
CdBr ₂	480	519	500	23,26,10	26,23,62
CoI ₂	515	-	540	1, 4	373,130
FeI ₂	565	-	580	4	133
MnI ₂	638	-	590	9	68
CdI ₂	365	487	broyage	0, 1	4 200
CaI ₂	740	-	870	5,19,5,11	142,38,140, 67
PbI ₂	412	479	450	6, 7	77,71

+ Valeurs de LANDOLT-BORNSTEIN / 10 /.

- FeCl_3 a été sublimé in situ sous vide car la déliquescence de ce produit ne nous a pas permis de le préparer par sublimation dans un courant rapide de gaz inerte.

- L'échantillon de CaI_2 à sublimer a été placé dans une nacelle en porcelaine et non au fond du four en quartz car il semble que ce produit attaque la silice à chaud.

En tous cas LARHER et HARANGER avaient observé qu'on obtient par cette méthode un échantillon plus uniforme.

La pesée des échantillons et la hauteur des marches des isothermes nous ont permis de calculer la surface spécifique ainsi que le nombre moyen de feuillets XMX d'un cristal d'adsorbant en supposant que la quantité maximale adsorbée d'argon est celle d'un plan compact de l'argon solide (on trouvera une justification de cette hypothèse dans le Chapitre VI). On remarque que, en moyenne, nos cristaux sont constitués d'un plus grand nombre de feuillets XMX que ceux de NARDON / 3 / pour lequel $n \geq 30$. Cette différence est, nous le pensons, due au fait que nous recuison nos échantillons 50°C en-dessous de leur température de frittage alors que cet auteur a recuit tous ses échantillons à 150°C soit au moins à 100°C en-dessous de leur température de frittage (sauf pour PbI_2). D'ailleurs, pour les quelques cas où nous avons recuit très en-dessous de cette température (NiCl_2 et les deux premiers échantillons de CdBr_2) nous avons obtenu un nombre de feuillets comparable à celui proposé par NARDON.

Un exemple de l'influence de la température du recuit est montré dans le Tableau III.2.

TABLEAU III.2

Evolution d'un échantillon de MgBr_2 lors d'un recuit à 300°C pendant 1 heure

Isotherme 70,5 K d'argon sur MgBr_2	Quantité adsorbée (unités arbitraires)	Pente de la marche	
		$\frac{N}{P}$	$\frac{\Delta P}{\Delta N} \%$
Avant recuit	1	3,1	
Recuit à 300°C pendant 1 h	0,57	1,4	

Après le recuit à 75°C en-dessous de la température de frittage, l'échantillon de MgBr_2 a perdu la moitié de sa capacité d'adsorption mais la marche de l'isotherme est devenue plus verticale.

La signification de la non verticalité de la marche d'une isotherme a déjà été discutée par LARHER / 1 / et NARDON / 3 / qui l'ont attribuée à la dispersion de la taille des grains de la poudre adsorbante. D'autres effets interviennent probablement dans le cas de l'adsorption sur le bromure de nickel pour lequel la marche est, dans notre cas, cinq fois plus inclinée que les marches déterminées sur d'autres échantillons (NARDON / 3 / obtient également une marche très inclinée dans le cas de l'adsorption du méthane sur NiBr_2 ainsi que ENAULT / 11 / avec NO).

BIBLIOGRAPHIE DU CHÂPITRE III

- 1 - LARHER Y.
Thèse, Orsay, 1970.
Rapport CEA - R 4089 (1971).
- 2 - MAURICE P.
Thèse CNAM, Paris, 1970.
Note CEA - N 1680 (1973).
- 3 - NARDON Y.
Thèse, Nancy, 1972.
Note CEA - N 1574 (1974).
- 4 - MOUSSA M.R., MUIJLWIJK R. et VANDIJK H.
Physica, 32, 900 (1966).
- 5 - MUIJLWIJK R., MOUSSA M.R., et VANDIJK H.
Physica, 32, 805 (1966).
- 6 - SIMON M., KNOBLER C.M. et DUNCAN A.G.
Cryogenics, 1967 138.
- 7 - TAKAISHI T. et SENSUI Y.
Trans. Far. Soc., 59, 2503 (1963).

- 8 - WYCKOFF R.W.G.
Crystal Structures, Vol. 1, Wiley, New York, 1963.

- 9 - LARHER Y.
J. Chim. Phys., 68, 796 (1971).

- 10 - LANDOLT-BORNSTEIN
Zahlenwerte und functionen, Springer, Berlin, 1960, Vol. II, part. 2.
p. 31.

- 11 - ENAULT A.
Thèse, Nancy, 1975.
à paraître.

- 12 - LARHER Y.
J. Chim. Phys., 1960, 1107.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous présentons nos résultats expérimentaux sous forme de tableaux pour chaque transition de phase et de figures où sont représentées les marches qui y correspondent. Les pressions en abscisse des réseaux d'isothermes sont dans tous les cas les valeurs corrigées pour l'effusion thermique et l'entraînement par la vapeur de mercure. On trouvera également, en dessous de chaque tableau, les grandeurs thermodynamiques de la couche adsorbée calculées à la température moyenne des isothermes à partir des relations établies dans le Chapitre II (celles relatives à l'adsorbat solide sont discutées dans l'Appendice I) ainsi que les erreurs statistiques sur les coefficients des droites obtenues par une régression linéaire sur les quantités $\frac{1}{T}$, $\log p^{(n)}$.

Il est intéressant de noter que celles-ci ne dépendent pas du cryostat utilisé et qu'elles sont faibles puisque la différence relative entre la pression expérimentale et celle calculée n'excède jamais 1,5 %.

Enfin, nous indiquons, lorsqu'elle a été déterminée, la température critique T_{2c} de chaque transition de phase à 1 K près dans le cas de l'argon et 5 K près dans le cas du xénon.

TABLEAU IV.1

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur le chlorure de nickel en fonction de la température

T_K	p_{exp} N/m^2	$p_{\text{corrigé}}$ N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\log_{10} p$ corrigé	$\log_{10} p$ calculé	$p_{\text{calculé}}$ N/m^2
54,43	1,840	1,24	183,722	0,0929	0,0896	1,226
55,45	2,506	1,80	180,343	0,2553	0,2594	1,81
56,625	3,60	2,786	176,600	0,4457	0,4473	2,80
57,70	4,98 ₅	4,12	173,310	0,6151	0,6126	4,09
58,66	6,56	5,69	170,474	0,7550	0,7550	5,69
59,73	8,86 ₅	8,02 ₅	167,420	0,9047	non utilisé	
60,75	12,00	11,24	164,609	1,0506	non utilisé	
61,88	16,53	15,86	161,603	1,2007	non utilisé	

$$\log_{10} p_{N/m^2} = -\frac{502,2}{T} + 9,315$$

$$\text{Ecart-type : } \sigma(502,2) = 3,3 \quad \sigma(9,315) = 0,06$$

$$< T > = 56,6 \text{ K}$$

$$u^{(1)} = -8\,441 \text{ Joule/mole} \quad s^{(1)} = 37,88 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} = -6\,868 \text{ Joule/mole} \quad s^{(\infty)} = 27,21 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(1)} = 1\,573 \text{ Joule/mole} \quad s^{(1)} - s^{(\infty)} = 10,67 \text{ Joule/mole K}$$

$$\left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} \right]_{56,6} = 2\,177 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 59 \text{ K}$$

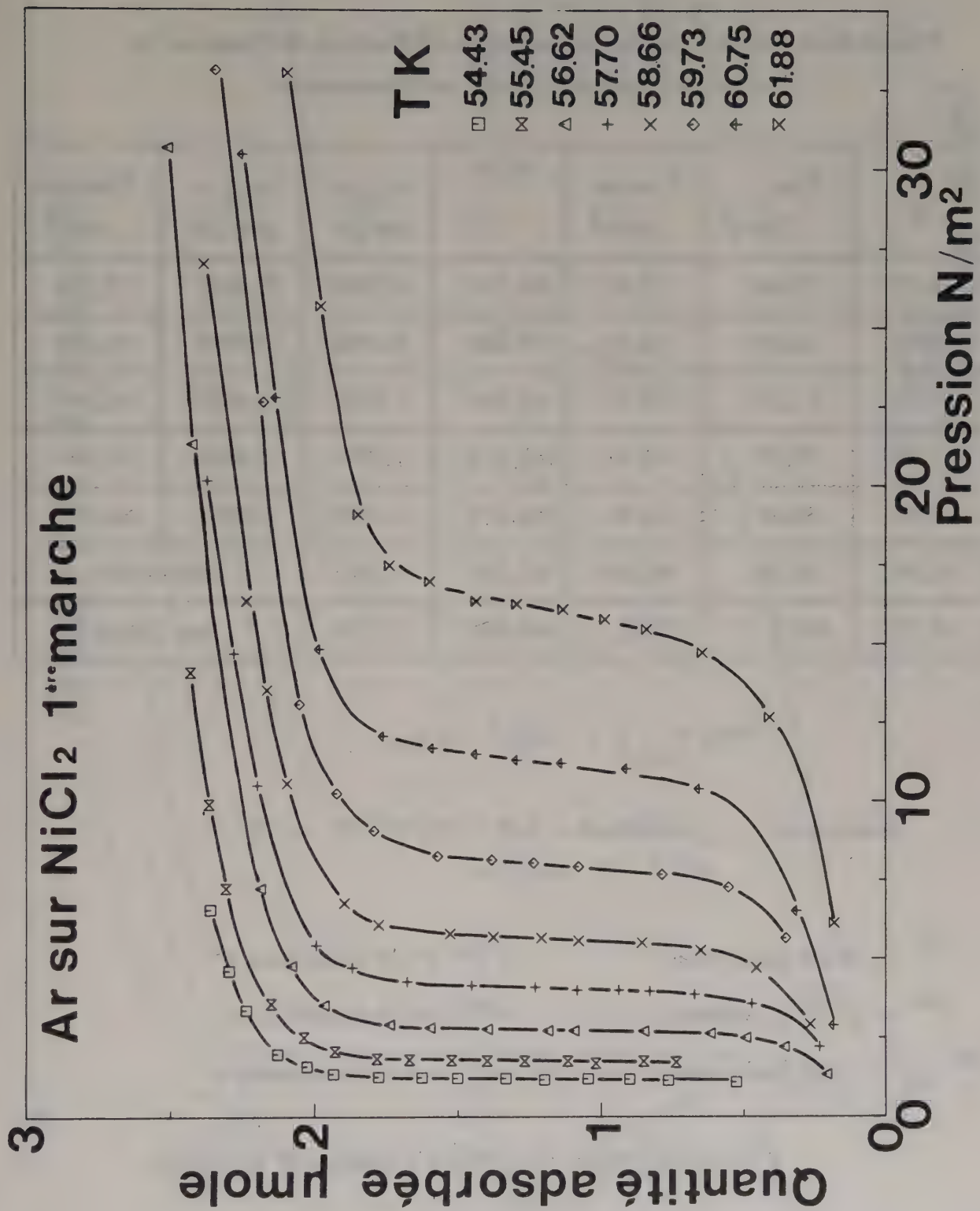


Figure IV.1

TABLEAU IV.2

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur le chlorure ferreux en fonction de la température

T_K	P_{exp} N/m^2	$P_{corrigé}$ N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\log_{10} p$ corrigé	$\log_{10} p$ calculé	$P_{calculé}$ N/m^2
55,52	3,06	2,29	180,115	0,3610	0,3631	2,306
57,72	6,00	5,12	173,250	0,7096	0,7080	5,10 ₅
59,83	11,20	10,41	167,140	1,0177	1,0150	10,34
61,80	19,73	19,13	161,812	1,2819	1,2827	19,19
63,95	36,26	35,86	156,372	1,5548	1,5561	36,00
65,99	62,65	62,38	151,538	1,7953	non utilisé	
67,97	103,3	103,2	147,124	2,0135	non utilisé	

$$\log_{10} p_{N/m^2} = -\frac{502,4}{T} + 9,415$$

$$\text{Ecart-type : } \sigma(502,4) = 1,2 \quad \sigma(9,415) = 0,02$$

$$\langle T \rangle = 59,8 \text{ K}$$

$$u^{(1)} = -8\,378 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(1)} = 37,10 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} = -6\,780 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(\infty)} = 28,69 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(1)} = 1\,598 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(1)} - s^{(\infty)} = 8,41 \text{ Joule/mole K}$$

$$\left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} \right]_{59,8 \text{ K}} = 2\,101 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 61 \text{ K}$$

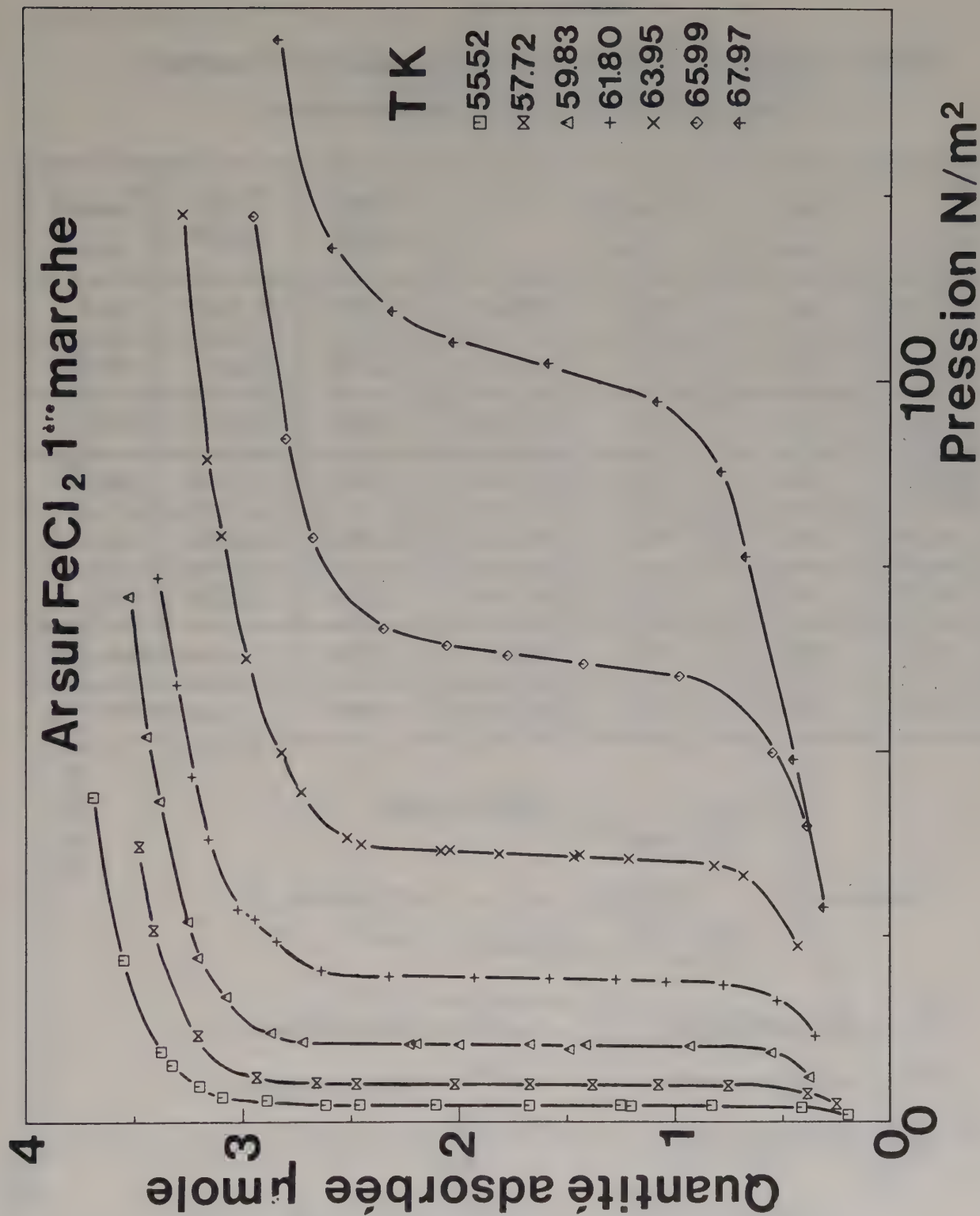


Figure IV.2

TABLEAU IV.3

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur le
bromure de nickel en fonction de la température

T_K	P_{exp} N/m^2	$P_{\text{corrigé}}$ N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\log_{10} P$ corrigé	$\log_{10} P$ calculé	$P_{\text{calculé}}$ N/m^2
63,03	15,1	14,4	158,65	1,1577	1,1542	14,3
63,97	19,3	18,7	156,32	1,2726	1,2771	18,9
65,05	26,7	26,1	153,73	1,4180	1,4137	25,9
65,86	32,8	32,4	151,84	1,5103	1,5122	32,5
66,96	44,8	44,5	149,34	1,6481	1,6433	44,0
68,09	59,3	59,0	146,86	1,7713	1,7732	59,3
69,15	79,4	79,2	144,61	1,8990	non utilisé	
70,03	97,6	97,4	142,80	1,9886	non utilisé	

$$\log_{10} P_{N/m^2} = -\frac{524,3}{T} + 9,474$$

$$\text{Ecart-type : } \sigma(524,3) = 4,5 \quad \sigma(9,474) = 0,07$$

$$\langle T \rangle = 65,5 \text{ K}$$

$$u^{(1)} = -8\,679 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(1)} = 37,86 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} = -6\,625 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(\infty)} = 31,22 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(1)} = 2\,054 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(1)} - s^{(\infty)} = 6,64 \text{ Joule/mole K}$$

$$\left[RT \log \frac{P^{(\infty)}}{P^{(1)}} \right]_{65,5 \text{ K}} = 2\,489 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = \text{non déterminé}$$

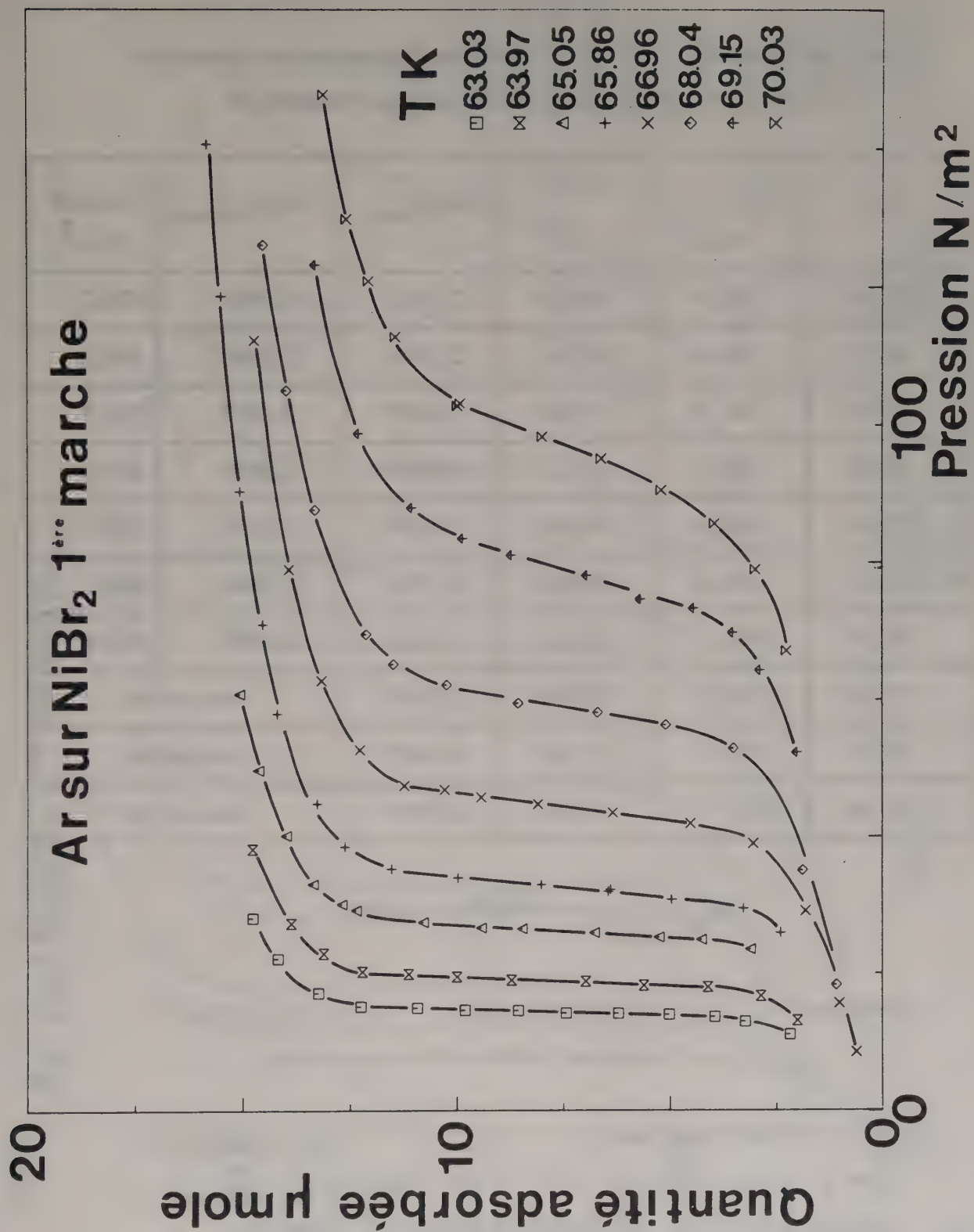


Figure IV.3

TABLEAU IV.4

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur le bromure de magnésium en fonction de la température

T_K	p_{exp} N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\log_{10} p_{\text{exp}}$	$\log_{10} p_{\text{calculé}}$	$p_{\text{calculé}}$ N/m^2
68,13	126,8	146,78	2,1032	2,1013	126,2
69,19	185,6	143,61	2,2685	2,2698	186,2
70,90	254,5	141,05	2,4057	2,4057	254,5
72,60	383,0	137,75	2,5822	2,5813	381,3
73,20	432,4	136,62	2,6359	2,6414	437,9
74,67	610,3	133,93	2,7855	2,7844	608,6
76,23	856,3	131,17	2,9326	2,9308	852,9
77,54	1 175	128,96	3,0700	non utilisé	
78,54	1 447	127,32	3,1605	non utilisé	
79,46	1 677	125,85	3,2245	non utilisé	

$$\log_{10} p_{N/m^2} = - \frac{531,6}{T} + 9,905$$

Ecart-type : $\sigma(531,6) = 2,2$ $\sigma(9,71) = 0,03$
 $\langle T \rangle = 72,1 \text{ K}$

$$\begin{aligned} u^{(1)} &= -8\,681 \text{ Joule/mole} & s^{(1)} &= 31,61 \text{ Joule/mole K} \\ u^{(\infty)} &= -6\,432 \text{ Joule/mole} & s^{(\infty)} &= 33,86 \text{ Joule/mole K} \\ u^{(\infty)} - u^{(1)} &= 2\,249 \text{ Joule/mole} & s^{(1)} - s^{(\infty)} &= -2,25 \text{ Joule/mole K} \end{aligned}$$

$$\left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} \right]_{72,1 \text{ K}} = 2\,087 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 77,5 \text{ K}$$

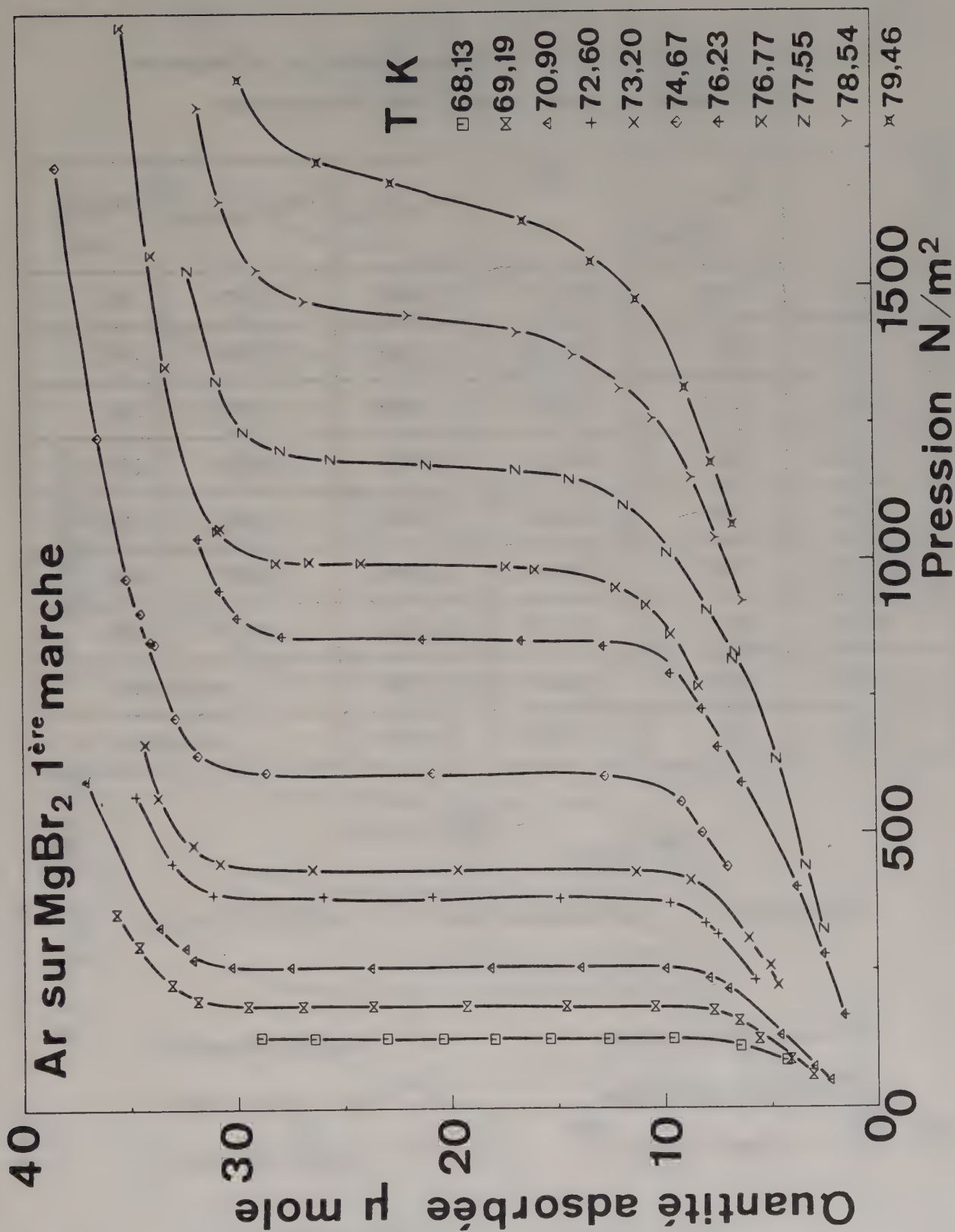


Figure IV.4

TABLEAU IV.5

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur
le bromure de manganèse en fonction de la température

T_K	p_{exp} N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\log_{10} p_{exp}$	$\log_{10} p_{calculé}$	$p_{calculé}$ N/m^2
70,25	126	142,35	2,1003	2,0971	125
72,31	207	138,30	2,3156	2,3185	208
72,79	233	137,37	2,3678	2,3690	234
74,32	334	134,55	2,5233	2,5233	334
75,84	468	131,85	2,7604	2,6707	468
77,49	668	129,05	2,8249	2,8237	666
78,54	817	127,32 ₅	2,9123	2,9179	828
78,80	868	128,20	2,9386	non utilisé	
79,13	945	126,375	2,9753	non utilisé	

$$\log_{10} p_{N/m^2} = - \frac{546,2}{T} + 9,872$$

Ecart-type : $\sigma(546,2) = 2,5$ $\sigma(9,872) = 0,033$

$$\langle T \rangle = 75,1 \text{ K}$$

$$u^{(1)} = - 8\,899 \text{ Joule/mole} \quad s^{(1)} = 33,09 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} = - 6\,336 \text{ Joule/mole} \quad s^{(\infty)} = 35,12 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(1)} = 2\,563 \text{ Joule/mole} \quad s^{(1)} - s^{(\infty)} = -2,03 \text{ Joule/mole K}$$

$$\left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} \right]_{75,1 \text{ K}} = 2\,410 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 78,5 \text{ K}$$

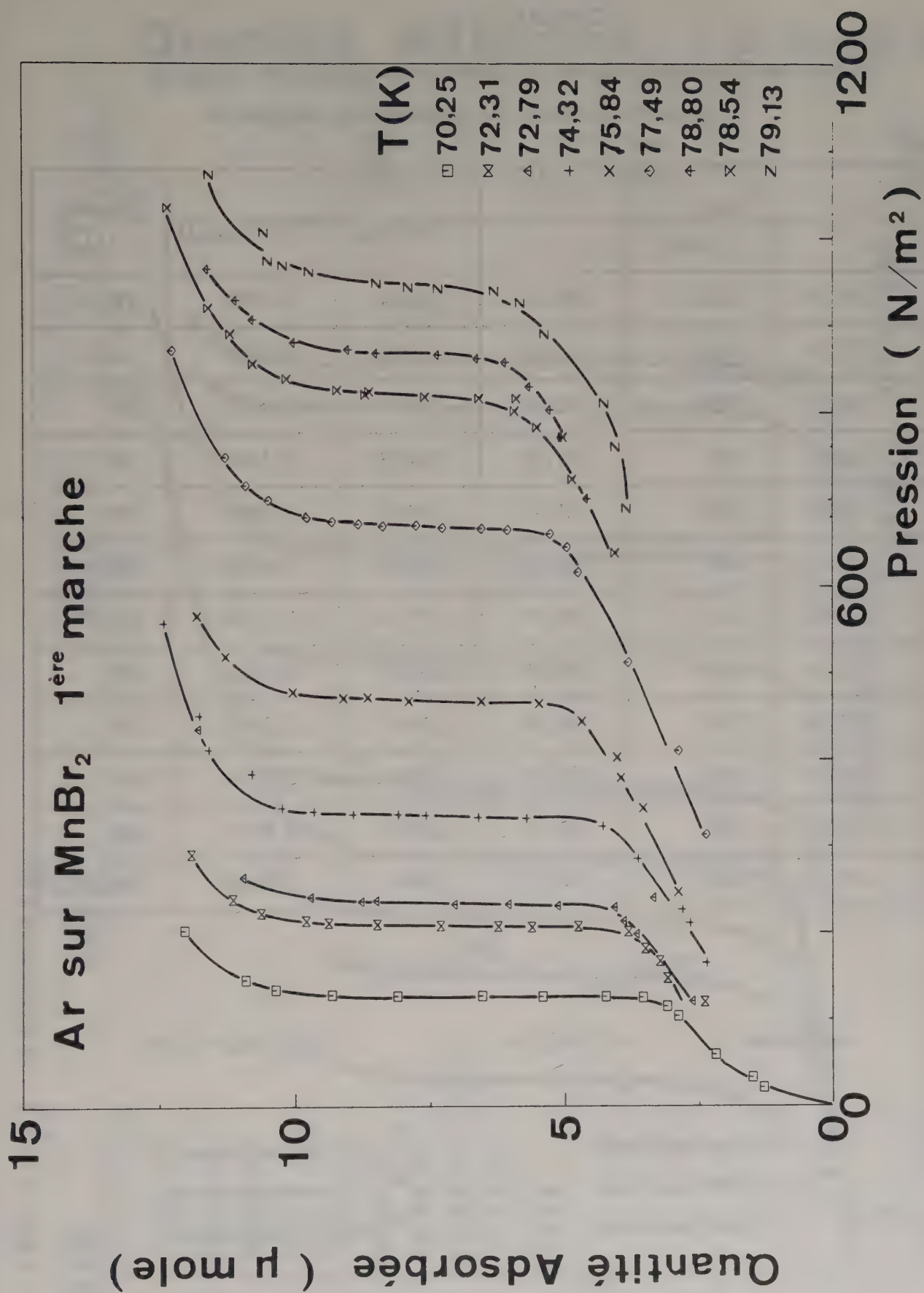


Figure IV.5

TABLEAU IV.6

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur
le bromure de cadmium en fonction de la température

T_K	P_{exp} N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\log_{10} P_{exp}$	$\log_{10} P_{calculé}$	$P_{calculé}$ N/m^2
71,16	122,6	140,52	2,0884	2,0907	123,2
72,29	163,4	138,22	2,2133	2,2105	162,4
74,74	287	133,80	2,4577	2,4575	287
76,02	381	131,55	2,5813	2,5804	380,5
76,23	398	131,17	2,6003	2,6008	399
77,19	489	129,55	2,6889	2,6896	489
77,44	515	129,12	2,7118	2,7128	516
77,59	530	128,87	2,7245	2,7264	533
77,76	553	128,60	2,7429	2,7414	551
78,19	604	127,90	2,7813	2,7796	602
78,59	652	127,25	2,8143	2,8151	653
79,19	739	126,27 ₅	2,8685	2,8683	738,5

$$\log_{10} p_{N/m^2} = - \frac{545,9}{T} + 9,762$$

Ecart-type : $\sigma(545,9) = 1,1$ $\sigma(9,762) = 0,014$

$$\langle T \rangle = 76,4 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} u^{(1)} &= -8\,866 \text{ Joule/mole} & s^{(1)} &= 35,55 \text{ Joule/mole K} \\ u^{(\infty)} &= -6\,298 \text{ Joule/mole} & s^{(\infty)} &= 35,66 \text{ Joule/mole K} \\ u^{(\infty)} - u^{(1)} &= 2\,568 \text{ Joule/mole} & s^{(1)} - s^{(\infty)} &= -0,11 \text{ Joule/mole K} \end{aligned}$$

$$\left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} \right]_{76,4 \text{ K}} = 2\,560 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 81 \text{ K}$$

Quantité Adsorbée (μ mole)

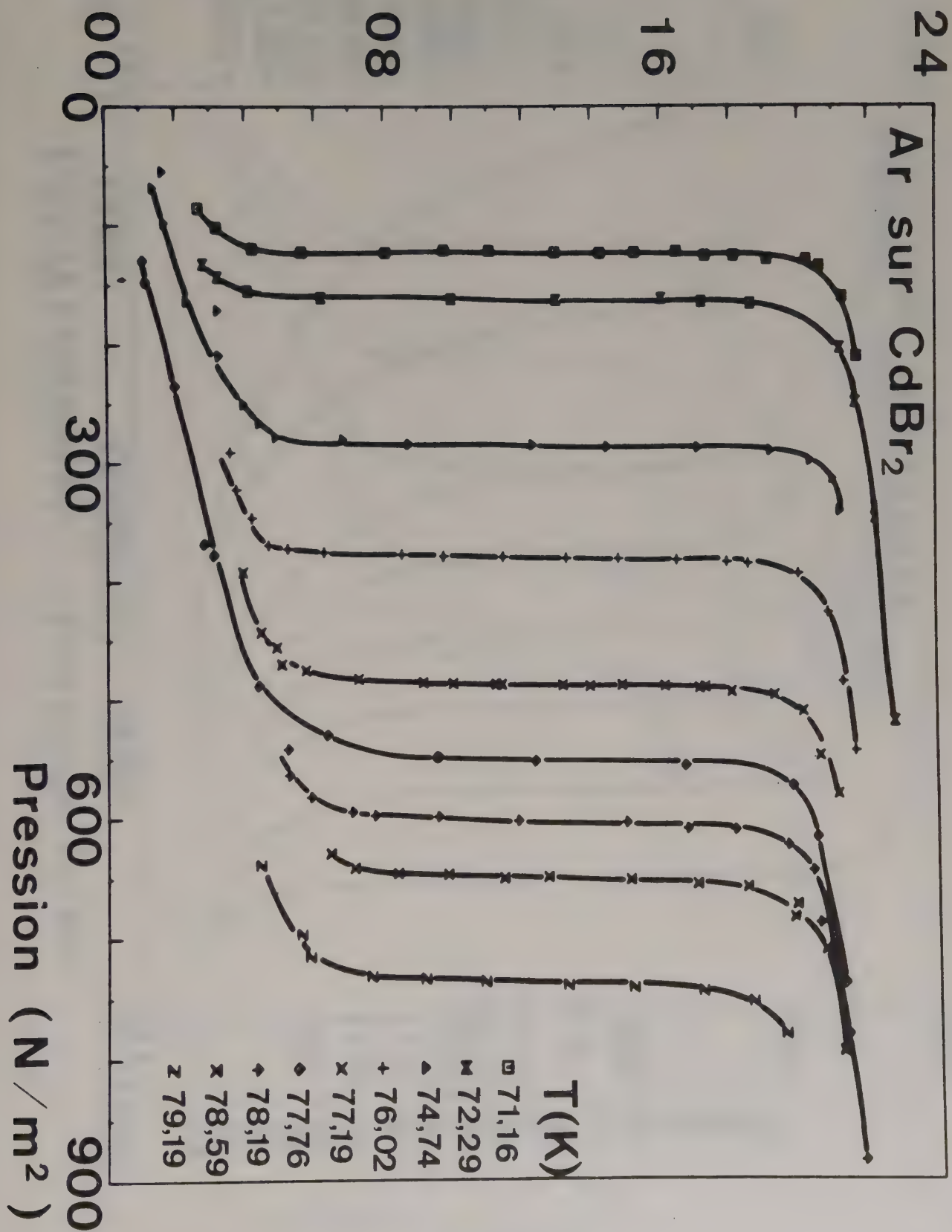


Figure IV.6

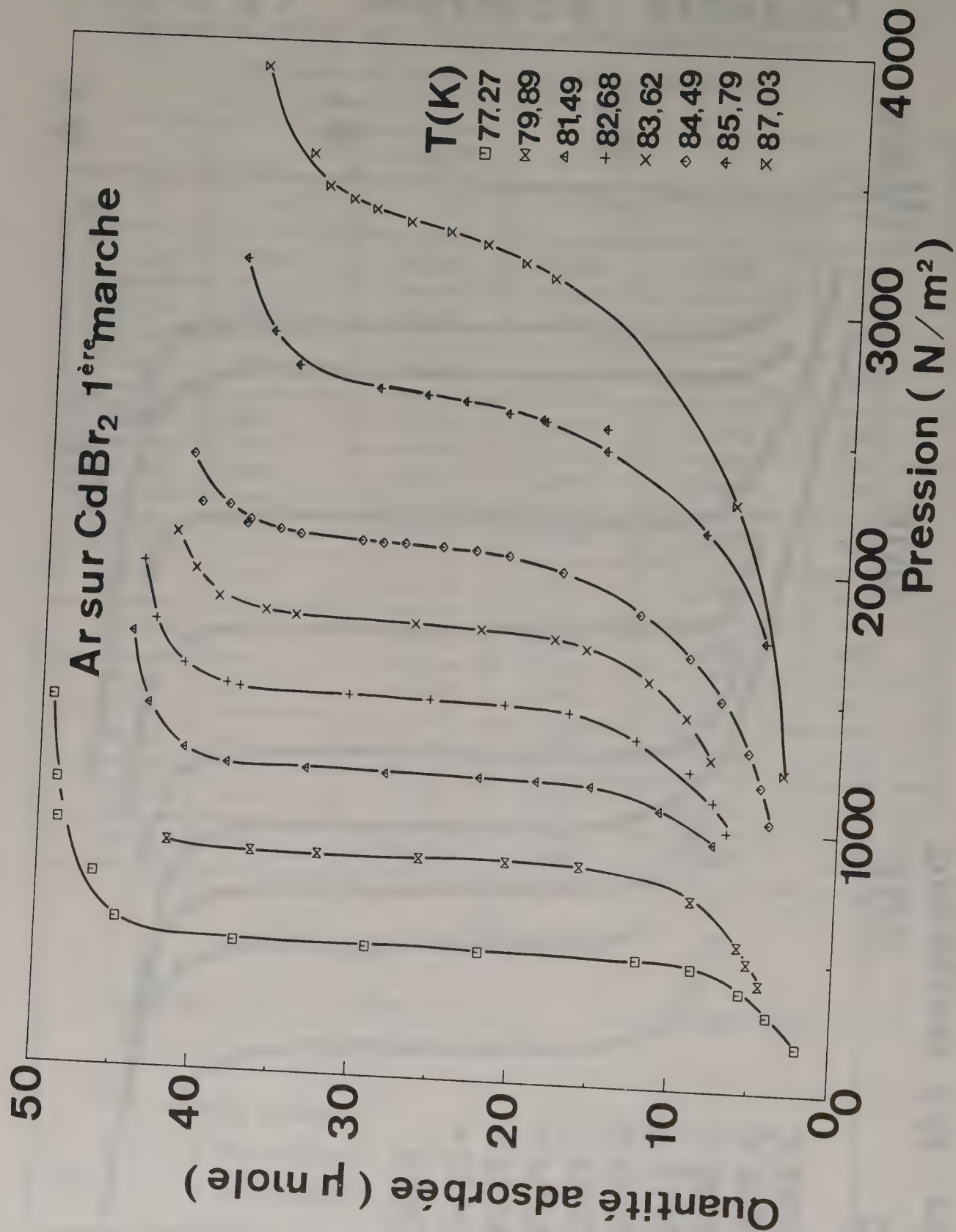


Figure IV.6 a

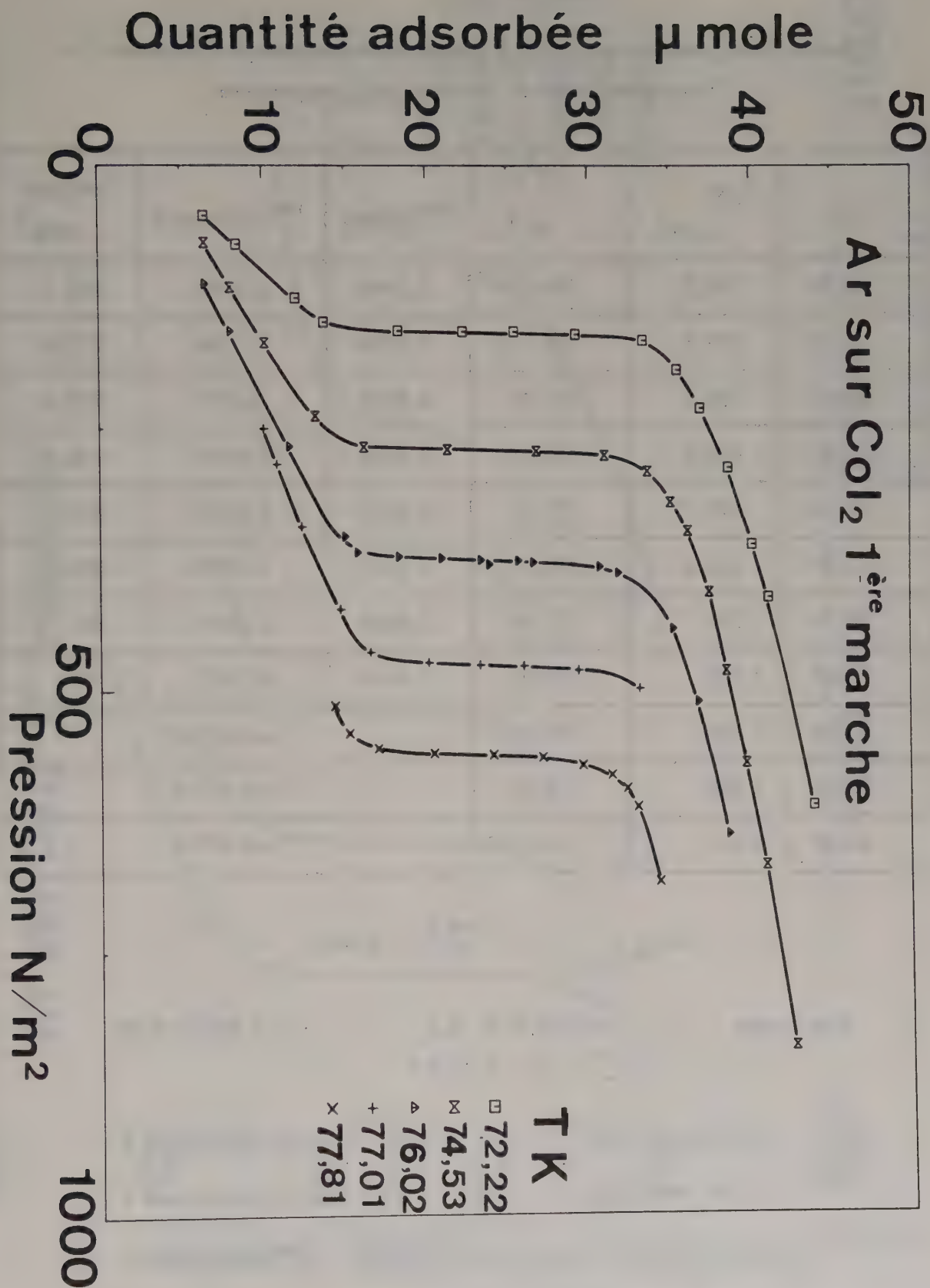


Figure IV.7

TABLEAU IV.7

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur l'iodure de cobalt en fonction de la température

T_K	P_{exp} N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\log_{10} P_{exp}$	$\log_{10} P_{calculé}$	$P_{calculé}$ N/m^2
72,22	158,3	138,47	2,1995	2,1988	158,1
74,53	271,5	134,175	2,4338	2,4346	271,9
76,02	376,2	131,54	2,5754	2,5792	379,6
76,60	429,9	130,54	2,6294	2,6341	430,7
77,01	476,7	129,85	2,6782	2,6720	469,9
77,81	562,6	128,52	2,7502	2,7450	555,8
79,59	796	125,64	2,9008	2,9031	800
81,47	1 152	122,74	3,0616	3,0622	1 154
83,26	1 634	120,10	non utilisé		
84,20	1 958	118,76	non utilisé		
85,52	2 451	116,925	non utilisé		

$$\log_{10} p_{N/m^2} = - \frac{548,9}{T} + 9,800$$

Ecart-type : $\sigma(548,9) = 3,3$ $\sigma(9,800) = 0,04$
 $\langle T \rangle = 76,9 K$

$$\begin{aligned} u^{(1)} &= -8\,913 \text{ Joule/mole} & s^{(1)} &= 34,96 \text{ Joule/mole K} \\ u^{(\infty)} &= -6\,282 \text{ Joule/mole} & s^{(\infty)} &= 35,86 \text{ Joule/mole K} \\ u^{(\infty)} - u^{(1)} &= 2\,631 \text{ Joule/mole} & s^{(1)} - s^{(\infty)} &= -0,90 \text{ Joule/mole K} \end{aligned}$$

$$\left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} \right]_{76,9 K} = 2\,561 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 81,5 K$$

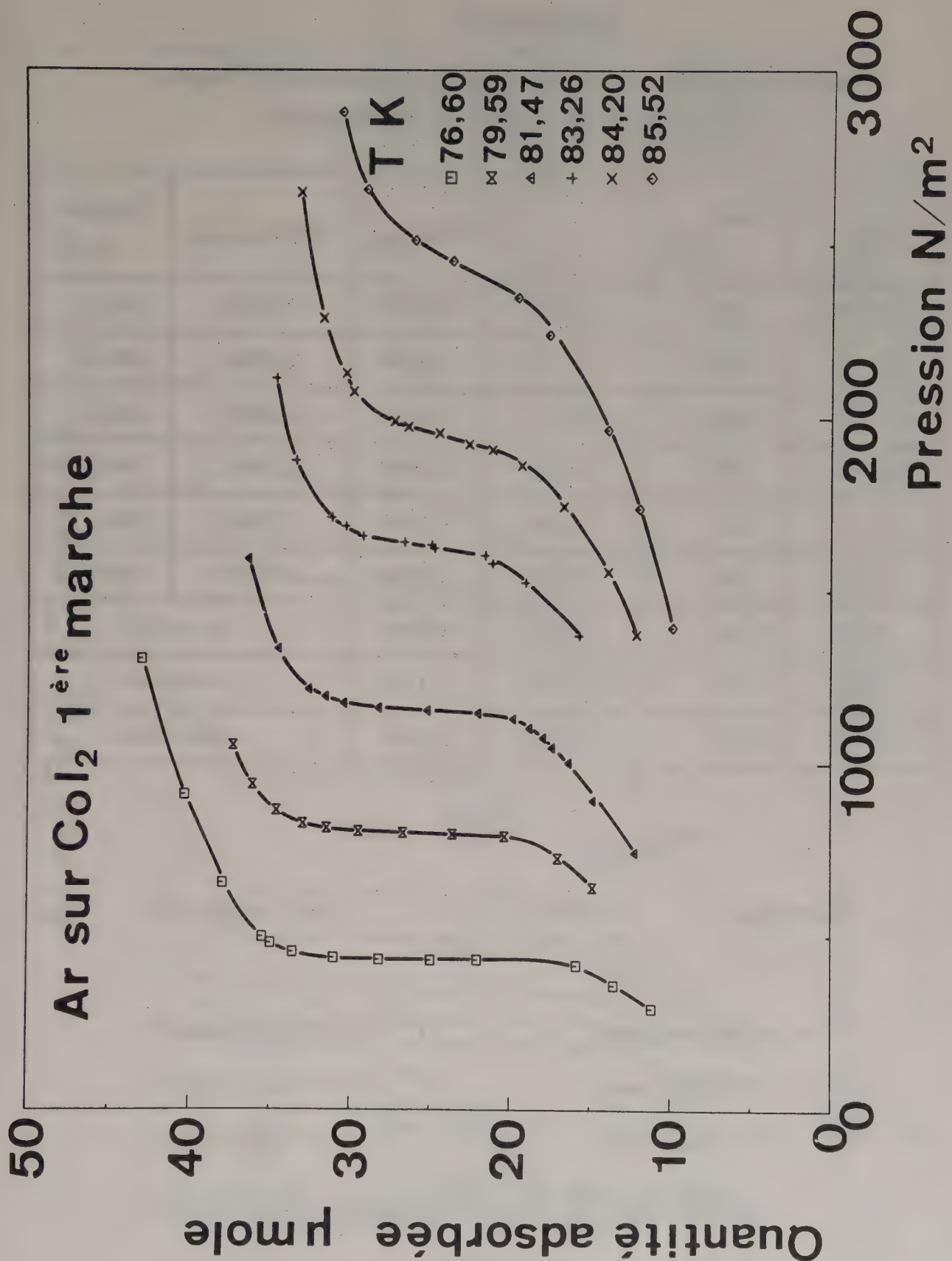


Figure IV.7 a

TABLEAU IV.8

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur
l'iodure de fer en fonction de la température

T_K	P_{exp} N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\log_{10} P_{exp}$	$\log_{10} P_{calculé}$	$P_{calculé}$ N/m^2
70,90	133,6	141,05	2,1259	2,1250	133,3
72,61	200,9	137,725	2,3029	2,3030	200,9
73,82	265,6	135,47	2,4241	2,4237	265,3
75,60	391,5	132,27	2,5928	2,5950	393,5
76,77	503	130,26	2,7016	2,7026	504
78,91	783	126,725	2,8938	2,8918	779
81,28	1 243	123,03	3,0945	non utilisé	
82,18	1 481	121,68	3,1705	non utilisé	
84,47	2 247	118,38	3,3516	non utilisé	

$$\log_{10} p_{N/m^2} = - \frac{535,3}{T} + 9,675$$

$$\text{Ecart-type : } \sigma(535,3) = 1,4 \quad \sigma(9,675) = 0,02$$

$$\langle T \rangle = 74,8 \text{ K}$$

$$u^{(1)} = - 8\,696 \text{ Joule/mole} \quad s^{(1)} = 36,78 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} = - 6\,332 \text{ Joule/mole} \quad s^{(\infty)} = 34,99 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(1)} = 2\,364 \text{ Joule/mole} \quad s^{(1)} - s^{(\infty)} = 1,79 \text{ Joule/mole K}$$

$$\left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} \right]_{74,8 \text{ K}} = 2\,498 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 80 \text{ K}$$

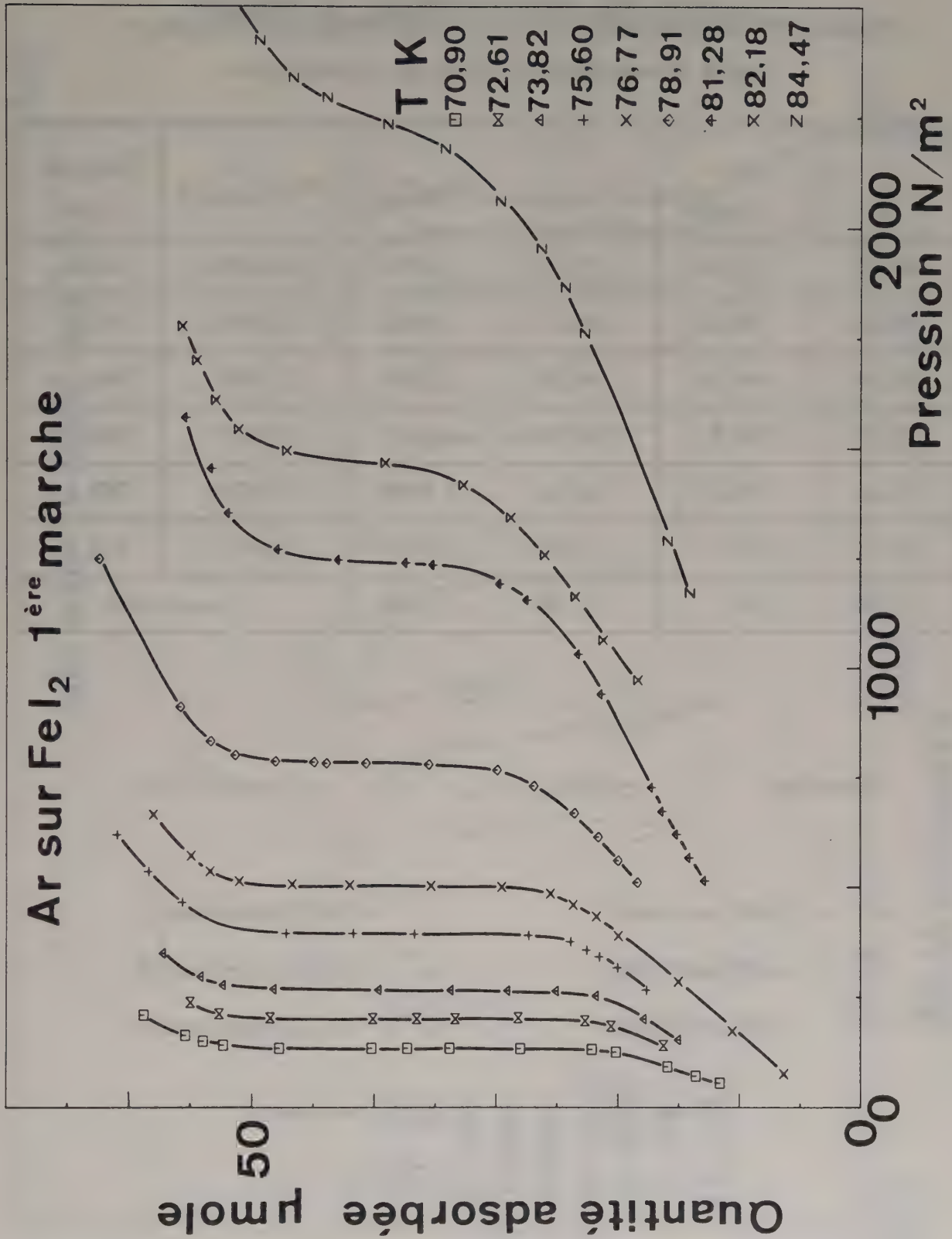


Figure IV.8

TABLEAU IV.9

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur
l'iodure de manganèse en fonction de la température

T_K	p_{exp} N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\text{Log}_{10} p_{\text{exp}}$	$\text{Log}_{10} p_{\text{calculé}}$	$p_{\text{calculé}}$ N/m^2
66,72	67,5	149,89	1,8297	1,8288	67,4
68,13	96,6	146,77	1,9852	1,9874	97,1
69,74	144,0	143,39	2,1600	2,1592	144,3
71,25	206,6	140,34	2,3165	2,3142	206,2
72,66	282,6	137,62	2,4506	2,4525	283,5
74,41	413,9	134,39	2,6169	2,6167	413,7
75,84	561	131,86	2,7490	non utilisé	

$$\log_{10} p_{\text{N/m}^2} = - \frac{508,3}{T} + 9,448$$

Ecart-type : $\sigma(508,3) = 1,5$ $\sigma(9,448) = 0,02$

$$\langle T \rangle = 70,5 \text{ K}$$

$$u^{(1)} = - 8\,268 \text{ Joule/mole} \quad s^{(1)} = 39,90 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} = - 6\,482 \text{ Joule/mole} \quad s^{(\infty)} = 33,19 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(1)} = 1\,786 \text{ Joule/mole} \quad s^{(1)} - s^{(\infty)} = 6,71 \text{ Joule/mole K}$$

$$\left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} \right]_{70,5 \text{ K}} = 2\,259 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 73 \text{ K}$$

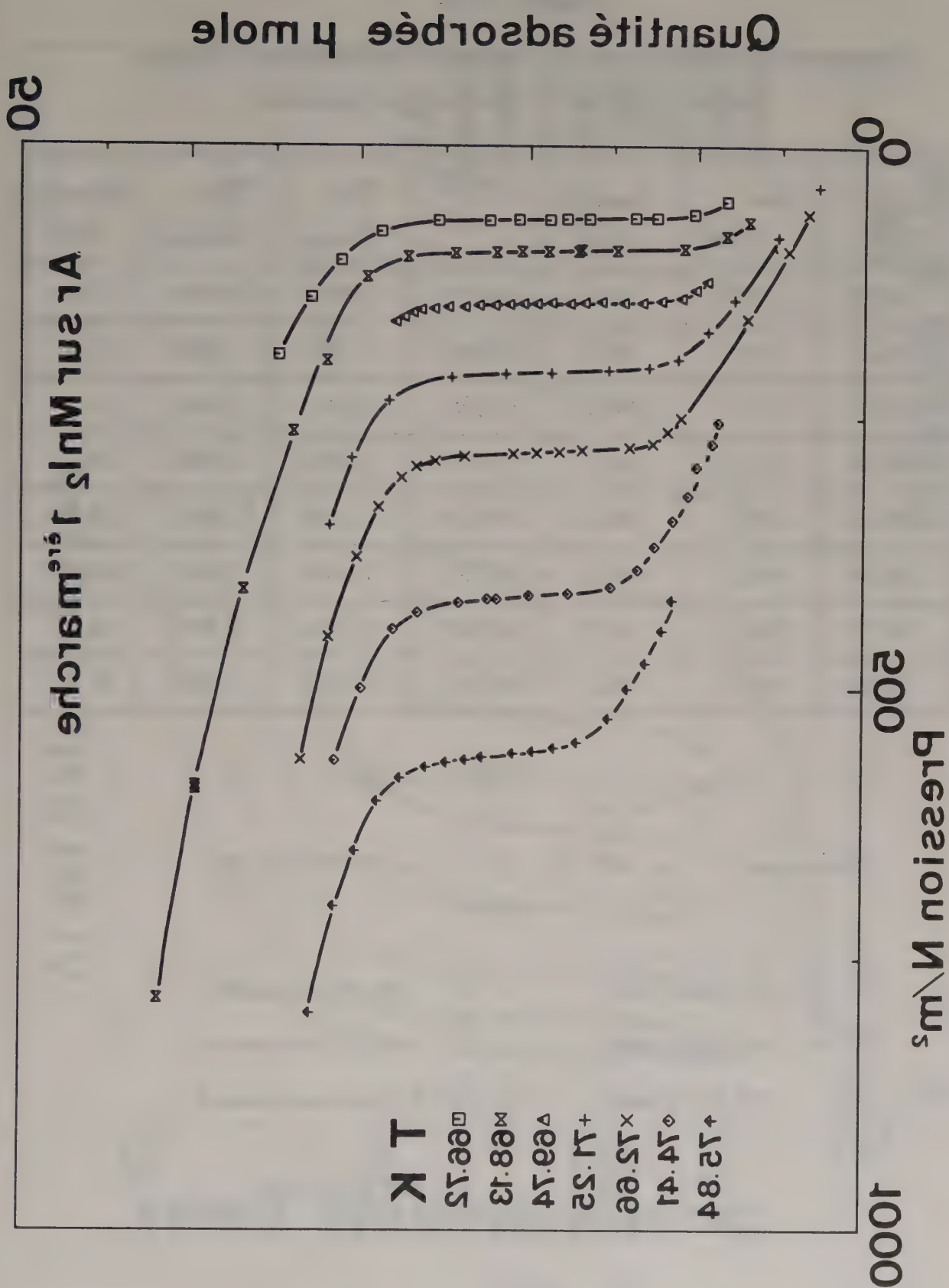


Figure IV.9

TABLEAU IV.10

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur
l'iodure de calcium en fonction de la température

T_K	P_{exp} N/m^2	$P_{\text{corrigé}}$ N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	Log_{10} $P_{\text{corrigé}}$	Log_{10} $P_{\text{calculé}}$	$P_{\text{calculé}}$ N/m^2
54,90	9,20	8,4	182,15	0,9219	0,9239	8,4
56,01	12,8	12,0	178,54	1,0808	1,0890	12,3
57,03	18,1	17,5	175,35	1,2413	1,2351	17,2
58,12	25,1	24,7	172,06	1,3913	1,3855	24,3
59,14	34,1	33,7	169,09	1,5279	1,5212	33,2
60,23	46,2	46,0	166,03	1,6622	1,6612	45,9
61,39	62,1	61,8	162,89	1,7915	1,8047	63,7
62,22	83,7	83,6	160,41	1,9218	1,9182	82,8

$$\log_{10} P_{N/m^2} = - \frac{457,4}{T} + 9,255$$

Ecart-type : $\sigma(457,4) = 3,9$ $\sigma(9,255) = 0,07$

$$\langle T \rangle = 58,6 \text{ K}$$

$$u^{(1)} = - 7 541 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(1)} = 39,74 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} = - 6 813 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(\infty)} = 28,14 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(1)} = 728 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(1)} - s^{(\infty)} = 11,60 \text{ Joule/mole K}$$

$$\left[RT \log \frac{P^{(\infty)}}{P^{(1)}} \right]_{58,6 \text{ K}} = 1 408 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 60 \text{ K}$$

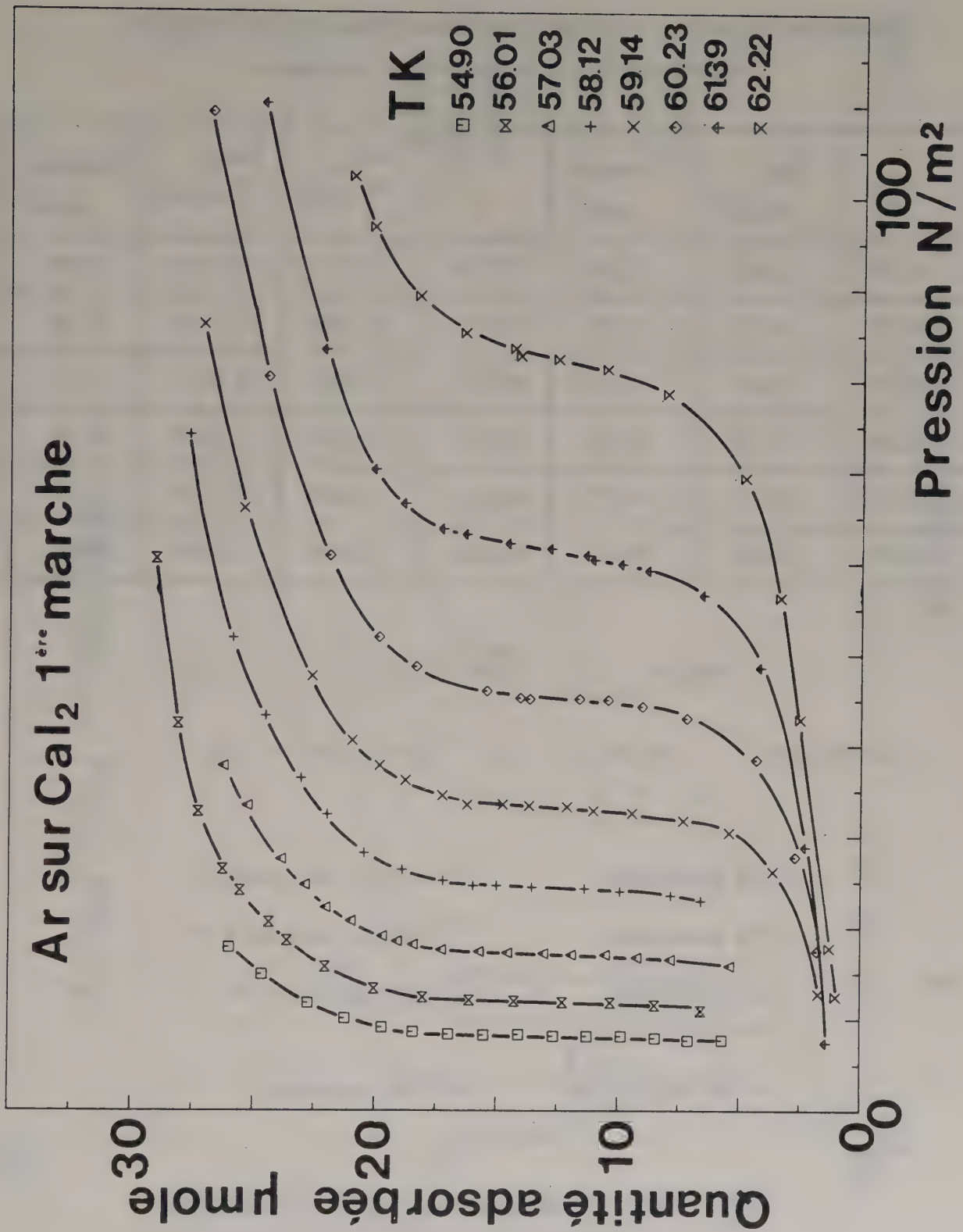


Figure IV.10

TABLEAU IV.11

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur
l'iodure de plomb en fonction de la température

T_K	P_{exp} N/m^2	$P_{\text{corrigé}}$ N/m^2	$10^{-4}/T$ K^{-1}	Log_{10} $P_{\text{corrigé}}$	Log_{10} $P_{\text{calculé}}$	$P_{\text{calculé}}$ N/m^2
55,79	3,40	2,60	179,24	0,4152	0,4121	2,59
57,90	6,21	5,33	172,71	0,7274	0,7313	5,38
58,95	8,40	7,54	169,63	0,8780	0,8817	7,61
60,06	11,73	10,96	166,50	1,0399	1,0349	10,84
61,09	15,46	14,78	163,69	1,1698	1,1722	14,80
62,09	20,66	20,13	161,06	1,3029	1,3010	20,00

$$\log_{10} P_{\text{N/m}^2} = - \frac{488,8}{T} + 9,173$$

Ecart-type : $\sigma(488,8) = 2,9$ $\sigma(9,173) = 0,05$
 $\langle T \rangle = 59,3 \text{ K}$

$$u^{(1)} = - 8 \, 128 \text{ Joule/mole} \quad s^{(1)} = 41,56 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} = - 6 \, 796 \text{ Joule/mole} \quad s^{(\infty)} = 28,46 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(1)} = 1 \, 332 \text{ Joule/mole} \quad s^{(1)} - s^{(\infty)} = 13,10 \text{ Joule/mole K}$$

$$\left[RT \log \frac{P^{(\infty)}}{P^{(1)}} \right]_{59,3 \text{ K}} = 2 \, 109 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 60 \text{ K}$$

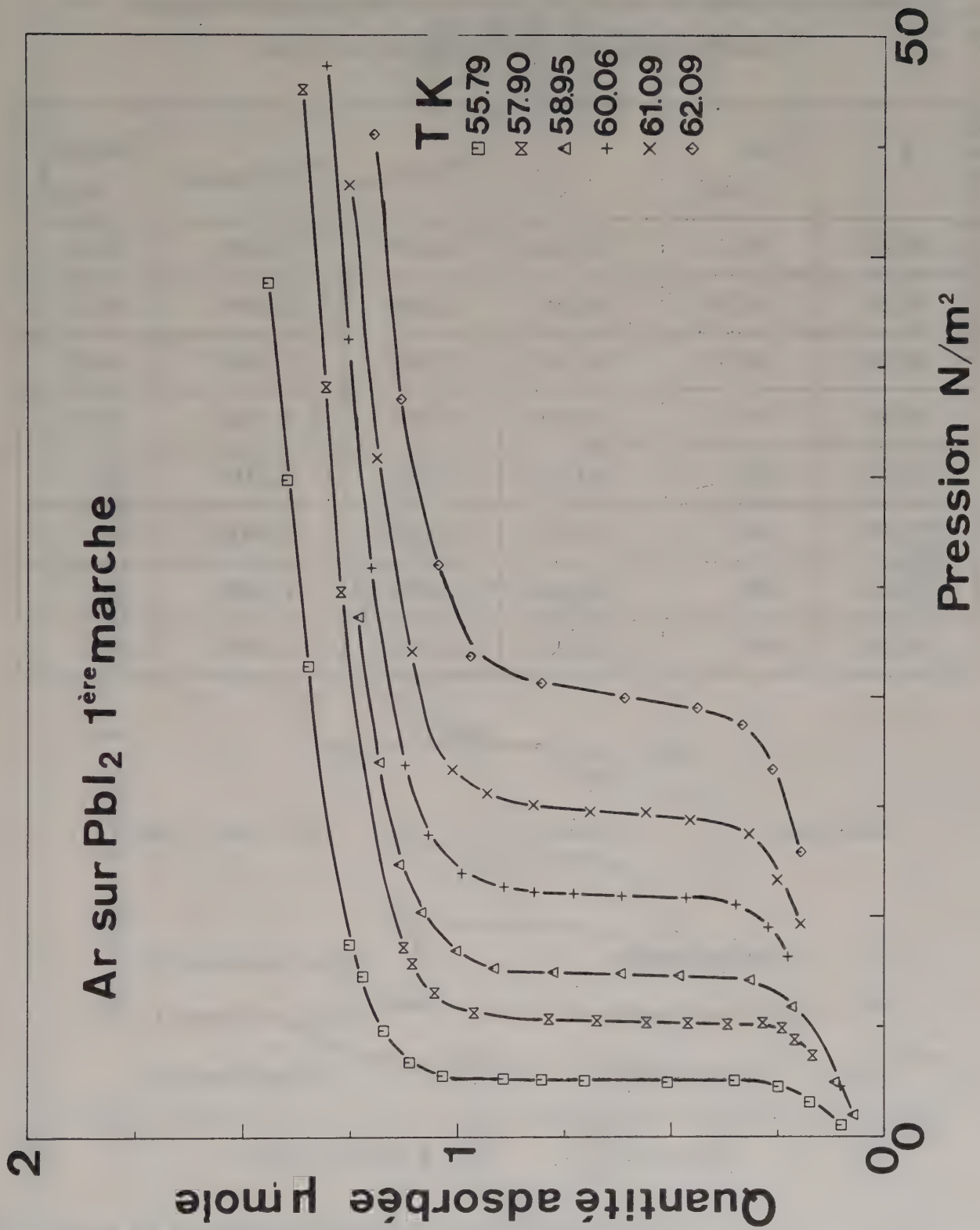


Figure IV.11

TABLEAU IV.12

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur
l'iodure de cadmium en fonction de la température

T_K	P_{exp} N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\log_{10} P_{exp}$	$\log_{10} P_{calculé}$	$P_{calculé}$ N/m^2
65,42	48,1	152,85	1,6820	1,6830	48,2
66,67	69,8	150,00	1,8340	1,8294	67,2
68,05	96,2	146,95	1,9830	1,9840	96,2
69,89	151,5	143,08	2,1804	2,1784	150,7
70,43	170	141,98	2,2310	2,2310	170
71,93	238	139,02	2,3770	2,3800	240
73,42	334	136,20	2,5233	2,5228	334
75,15	481	133,07	2,6820	2,6810	480

$$\log_{10} p_{N/m^2} = - \frac{504,5}{T} + 9,394$$

Ecart-type : $\sigma(504,5) = 1,4$ $\sigma(9,394) = 0,02$
 $\langle T \rangle = 70,1 K$

$$\begin{aligned} u^{(1)} &= - 8\,204 \text{ Joule/mole} & s^{(1)} &= 40,81 \text{ Joule/mole K} \\ u^{(\infty)} &= - 6\,491 \text{ Joule/mole} & s^{(\infty)} &= 33,02 \text{ Joule/mole K} \\ u^{(\infty)} - u^{(1)} &= 1\,713 \text{ Joule/mole} & s^{(1)} - s^{(\infty)} &= 7,79 \text{ Joule/mole K} \end{aligned}$$

$$\left[RT \log \frac{P^{(\infty)}}{P^{(1)}} \right]_{70,1 K} = 2\,259 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 71 K$$

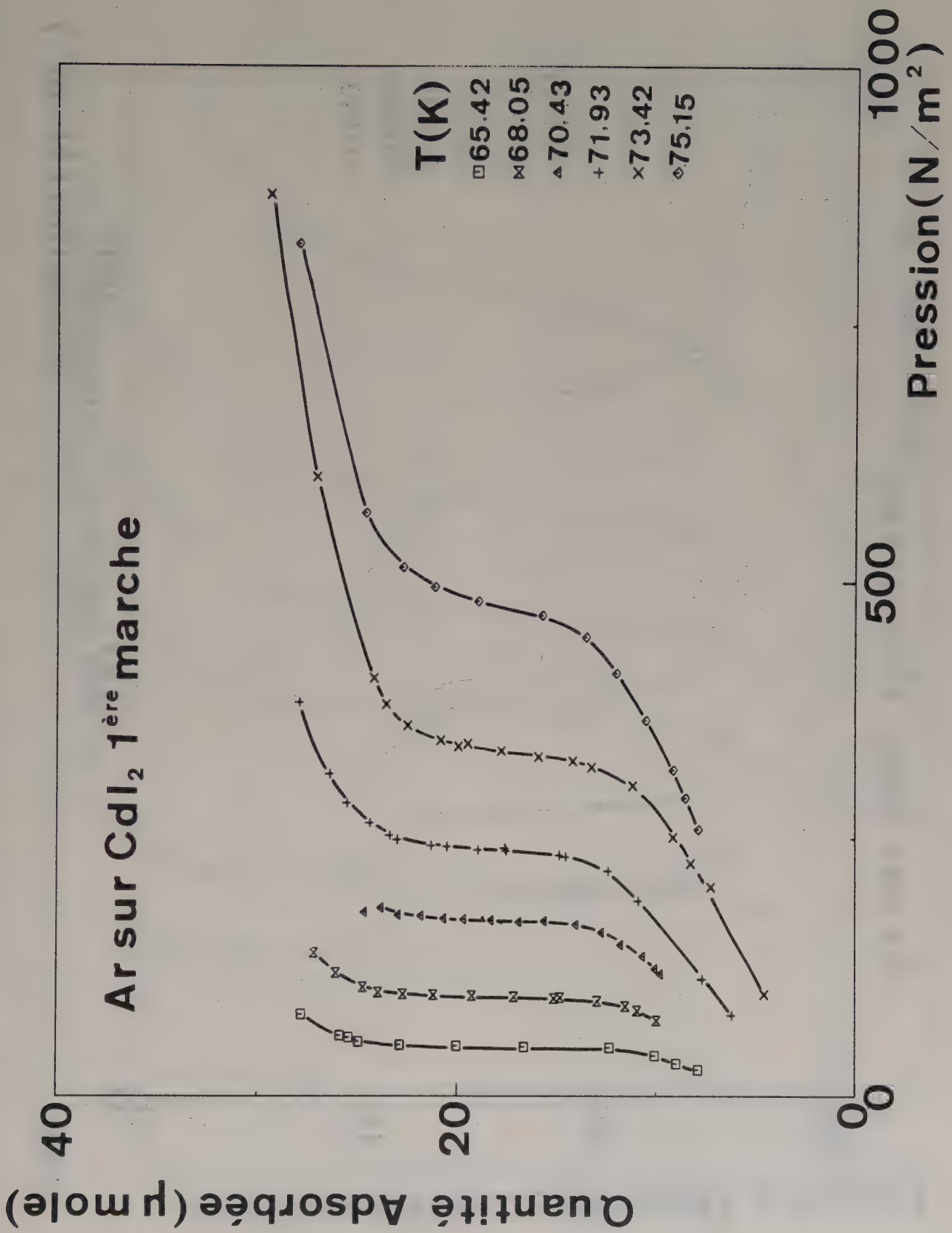


Figure IV.12

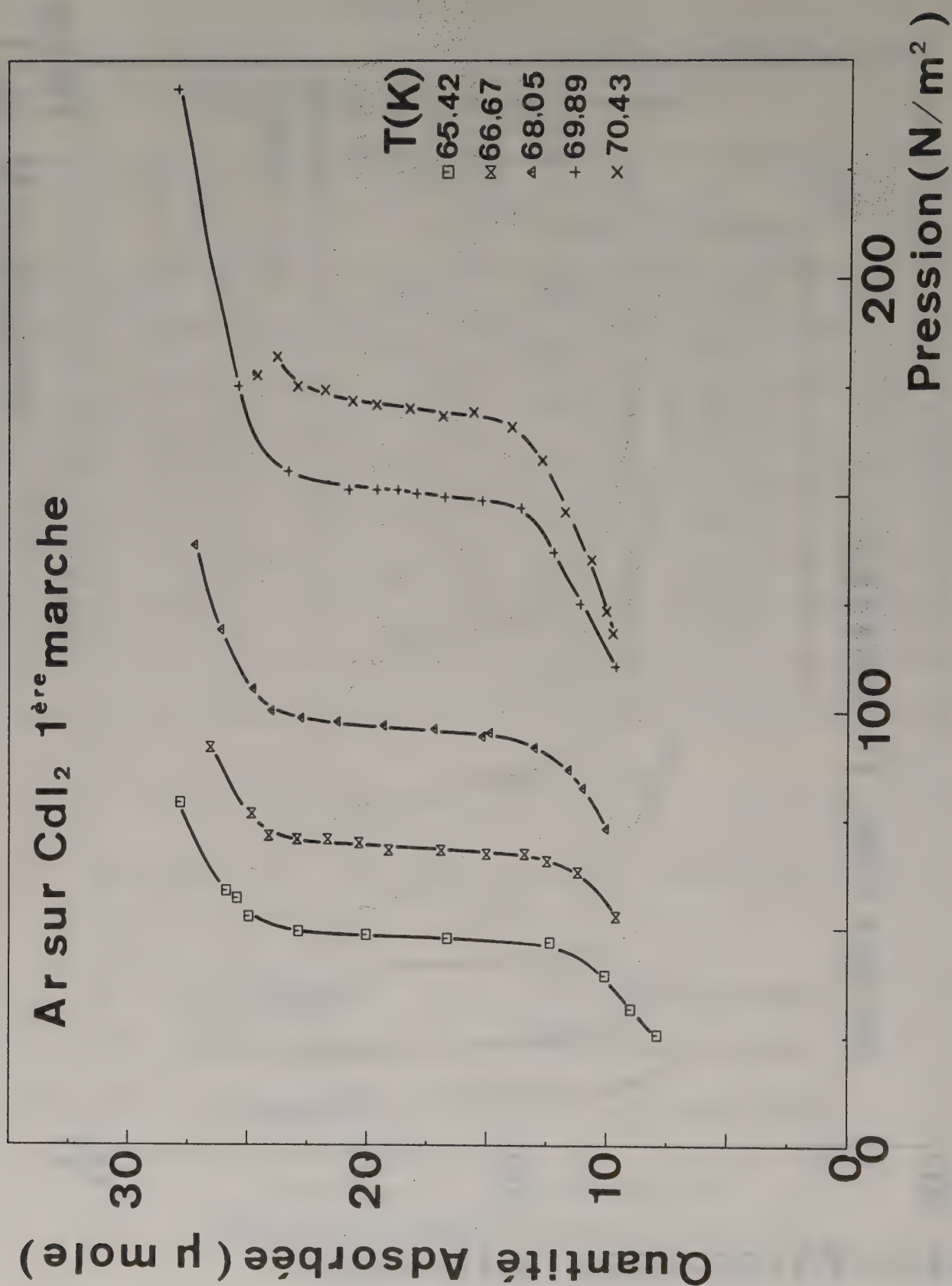


Figure IV.12 a

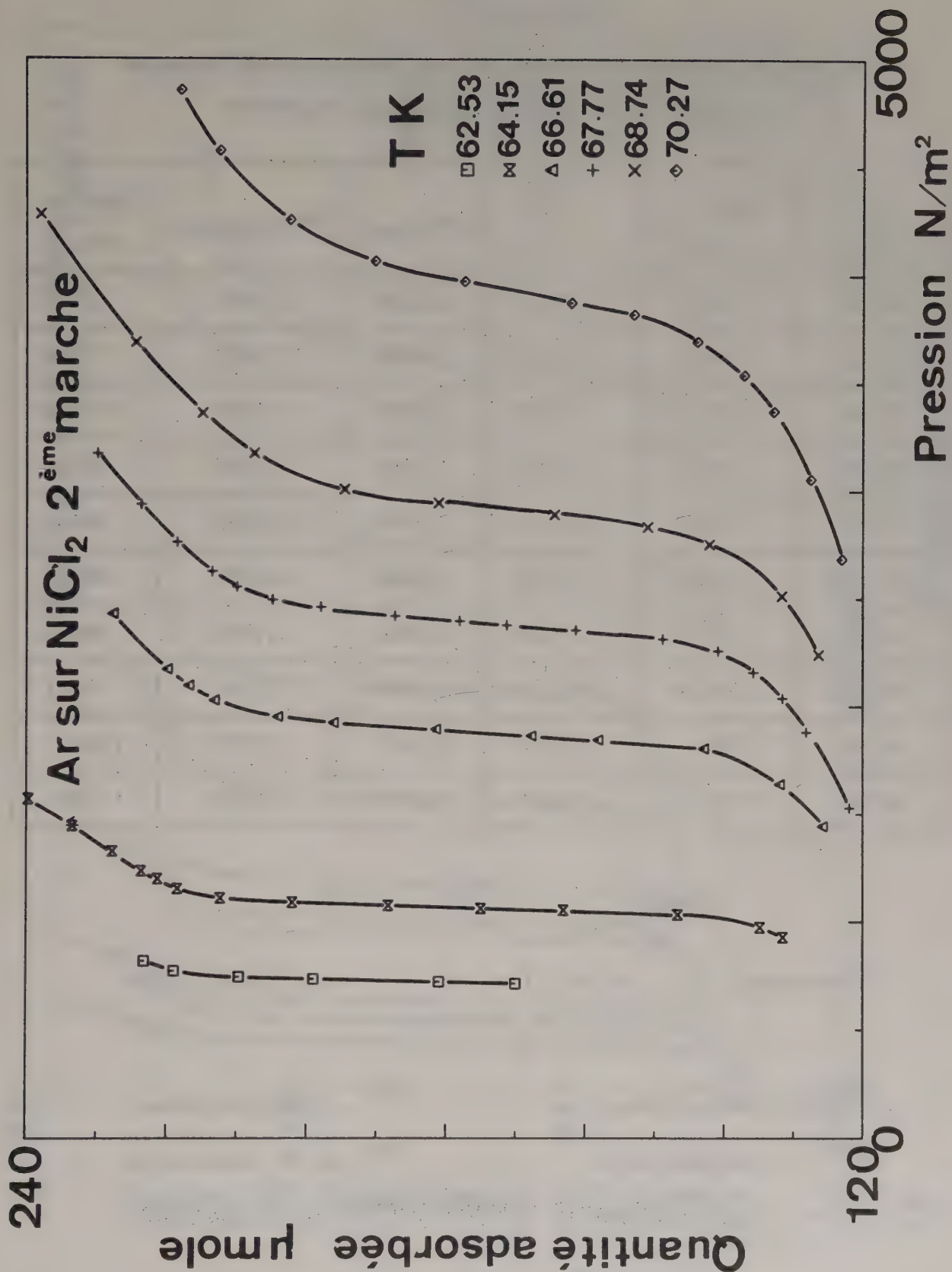


Figure IV.13

TABLEAU IV.13

Pression de la deuxième marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur
le chlorure de nickel en fonction de la température

T_K	P_{exp} N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\log_{10} P_{exp}$	$\log_{10} P_{calculé}$	$P_{calculé}$ N/m^2
55,89	103,4	178,931	2,0149	2,0071	101,3
57,31	154,0	174,502	2,1874	2,1981	157,3
58,06	197,3	172,239	2,2957	2,2957	197,3
60,12	354,6	166,323	2,5501	2,5508	355,9
60,51	393,2	165,268	2,5948	2,5963	394,6
61,185	478,5	163,439	2,6803	2,6752	473,2
62,60	683,8	159,749	2,8346	2,8344	682,5
63,925	950,4	156,433	2,9778	2,9774	949,1
65,19	1 280	153,412	3,1070	3,1077	1 281
66,48	1 725	150,421	3,2368	3,2367	1 725

$$\log_{10} P_{N/m^2} = - \frac{431,3}{T} + 9,725$$

Ecart-type : $\sigma(431,3) = 1,8$ $\sigma(9,725) = 0,03$

$$\langle T \rangle = 61,1 \text{ K}$$

$$u^{(2)} = - 6 989 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(2)} = 31,63 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} = - 6 746 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(\infty)} = 29,28 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(2)} = 243 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(2)} - s^{(\infty)} = 2,35 \text{ Joule/mole K}$$

$$\left[RT \log \frac{P^{(\infty)}}{P^{(2)}} \right]_{61,1 \text{ K}} = 387 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 69 \text{ K}$$

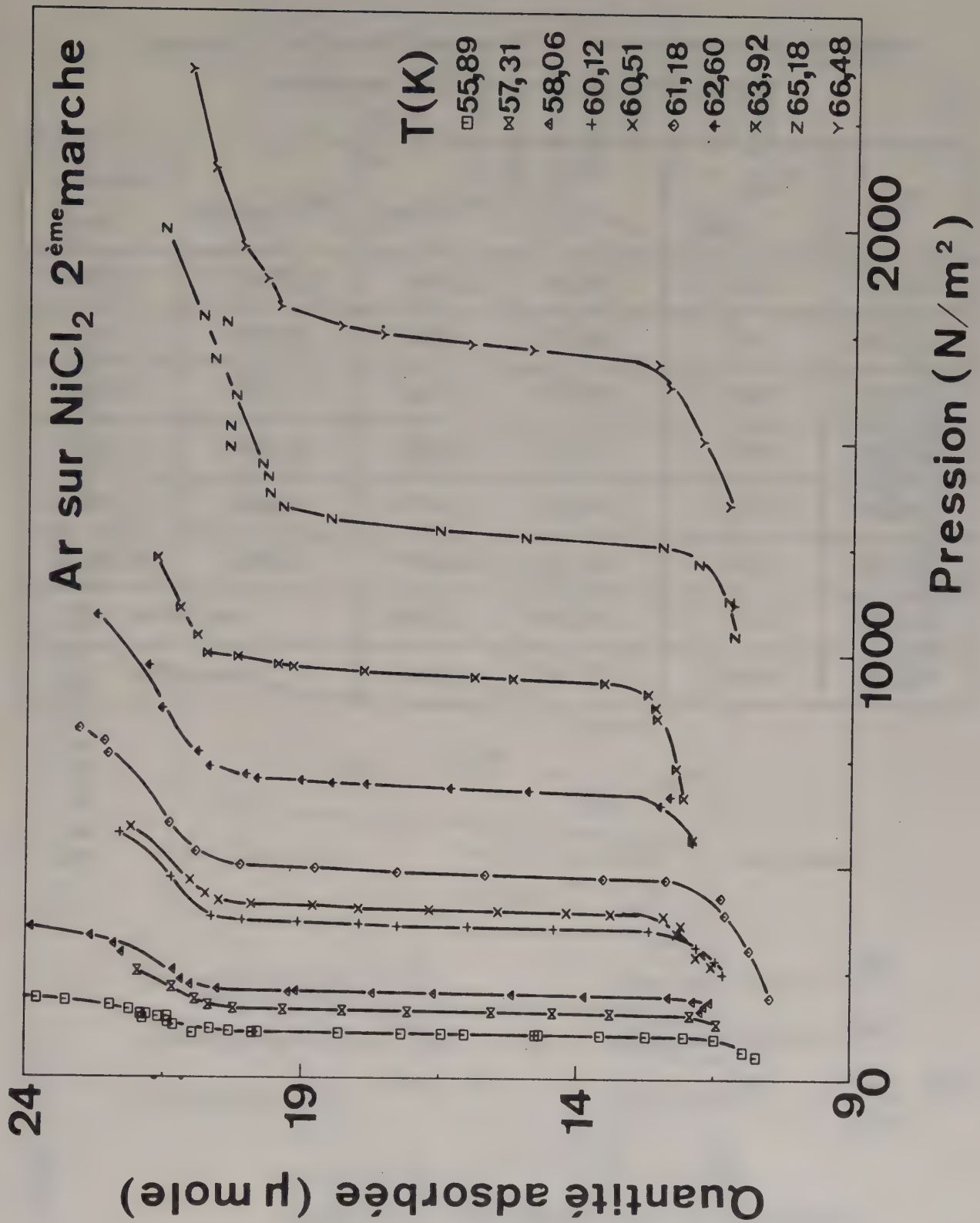


Figure IV.13 a

TABLEAU IV.14

Pression de la deuxième marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur le chlorure ferreux en fonction de la température

T_K	P_{exp} N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\log_{10} P_{exp}$	$\log_{10} P_{calculé}$	$P_{calculé}$ N/m^2
62,16	612	160,877	2,7864	2,7860	610,5
63,76	909	156,834	4,9586	2,9589	909
65,88	1 488	151,798	3,1726	3,1743	1 493
67,78	2 282	147,528	3,3584	3,3569	2 274
69,32	3 147	144,257	3,4979	3,4968	3 139
70,83	4 236	141,183	3,6271	3,6283	4 248
72,53	5 747	137,874	3,7594	non utilisé	
73,71	6 996	135,667	3,8448	non utilisé	

$$\log_{10} p_{N/m^2} = - \frac{427,7}{T} + 9,667$$

Ecart-type : $\sigma(427,7) = 0,8$ $\sigma(9,667) = 0,01$
 $\langle T \rangle = 66,6 \text{ K}$

$$\begin{aligned} u^{(2)} &= - 6\,805 \text{ Joule/mole} & s^{(2)} &= 34,54 \text{ Joule/mole K} \\ u^{(\infty)} &= - 6\,595 \text{ Joule/mole} & s^{(\infty)} &= 31,69 \text{ Joule/mole K} \\ u^{(\infty)} - u^{(2)} &= 210 \text{ Joule/mole} & s^{(2)} - s^{(\infty)} &= 2,85 \text{ Joule/mole K} \end{aligned}$$

$$\left[RT \log \frac{P^{(\infty)}}{P^{(2)}} \right]_{66,6 \text{ K}} = 400 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 71,5 \text{ K}$$

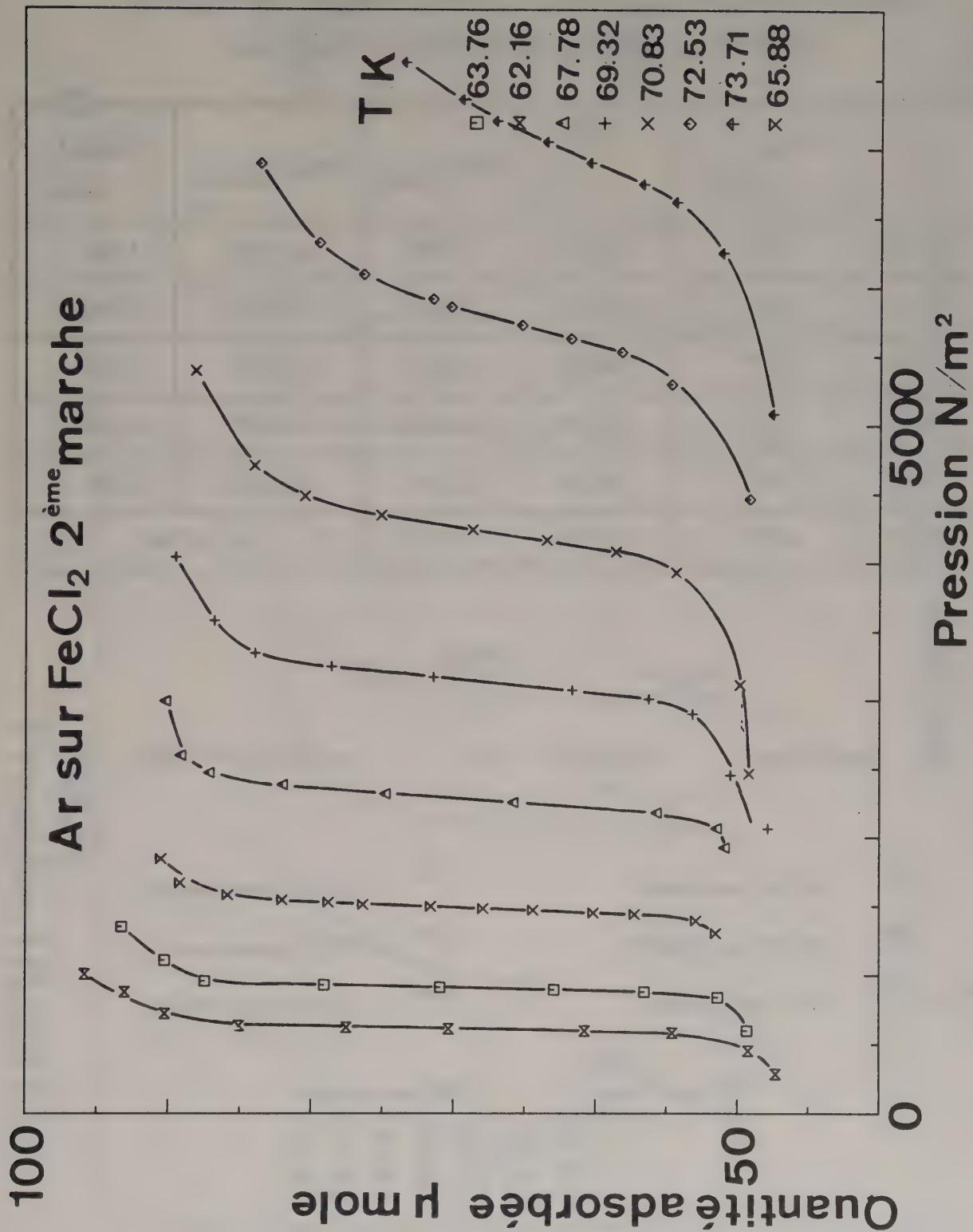


Figure IV.14

TABLEAU IV.15

Pression de la deuxième marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur
le bromure de magnésium en fonction de la température

T_K	p_{exp} N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\log_{10} p_{\text{exp}}$	$\log_{10} p_{\text{calculé}}$	$p_{\text{calculé}}$ N/m^2
65,82	1 532	151,93	3,1852	3,1837	1 526
67,75	2 341	147,60	3,3693	3,3708	2 348
69,34	3 277	144,22	3,5155	3,5170	3 288
70,54	4 196	141,77	3,6229	3,6229	4 196
71,52	5 107	139,83	3,7082	3,7067	5 090
72,57	6 299	137,80	3,7992	non utilisé	

$$\log_{10} p_{N/m^2} = - \frac{432,3}{T} + 9,751$$

Ecart-type : $\sigma(432,3) = 1,8$ $\sigma(9,751) = 0,026$

$$\langle T \rangle = 69,0 \text{ K}$$

$$u^{(2)} = - 6 844 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(2)} = 33,54 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} = - 6 524 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(\infty)} = 32,55 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(2)} = 320 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(2)} - s^{(\infty)} = 0,99 \text{ Joule/mole K}$$

$$\left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(2)}} \right]_{69,0} = 388 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 71 \text{ K}$$

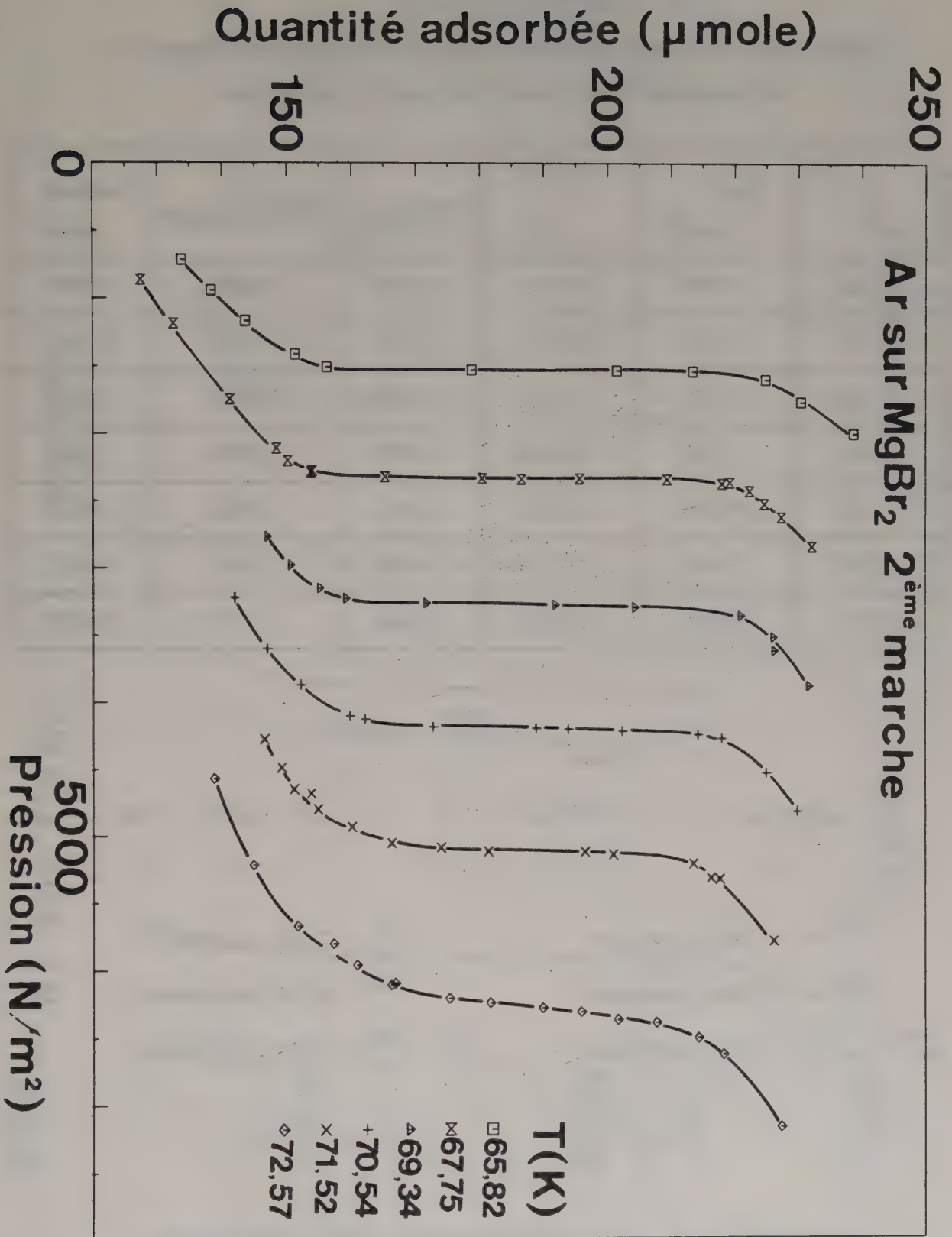


Figure IV.15

TABLEAU IV.16

Pression de la deuxième marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur
le bromure de cadmium en fonction de la température

T_K	p_{exp} N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\log_{10} p_{exp}$	$\log_{10} p_{calculé}$	$p_{calculé}$ N/m^2
70,40	3 988	142,05	3,6007	3,6000	3 989
72,51	5 950	137,92	3,7745	3,7753	5 961
72,91	6 435	137,15	3,8085	3,8080	6 427
73,81	7 537	135,48	3,8772	3,8789	7 567
74,81	9 040	133,67	3,9561	3,9555	9 031
75,09	9 482	133,17	3,9769	3,9769	9 482
75,71	10 555	132,09	4,0234	4,0227	10 538

$$\log_{10} p_{N/m^2} = - \frac{424,2}{T} + 9,629$$

Ecart-type : $\sigma(424,2) = 1,2$ $\sigma(9,629) = 0,016$

$$\langle T \rangle = 73,6 \text{ K}$$

$$u^{(2)} = - 6 593 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(2)} = 37,32 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} = - 6 386 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(\infty)} = 34,49 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(2)} = 207 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(2)} - s^{(\infty)} = 2,83 \text{ Joule/mole K}$$

$$\left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(2)}} \right]_{73,6 \text{ K}} = 415 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 74,5 \text{ K}$$

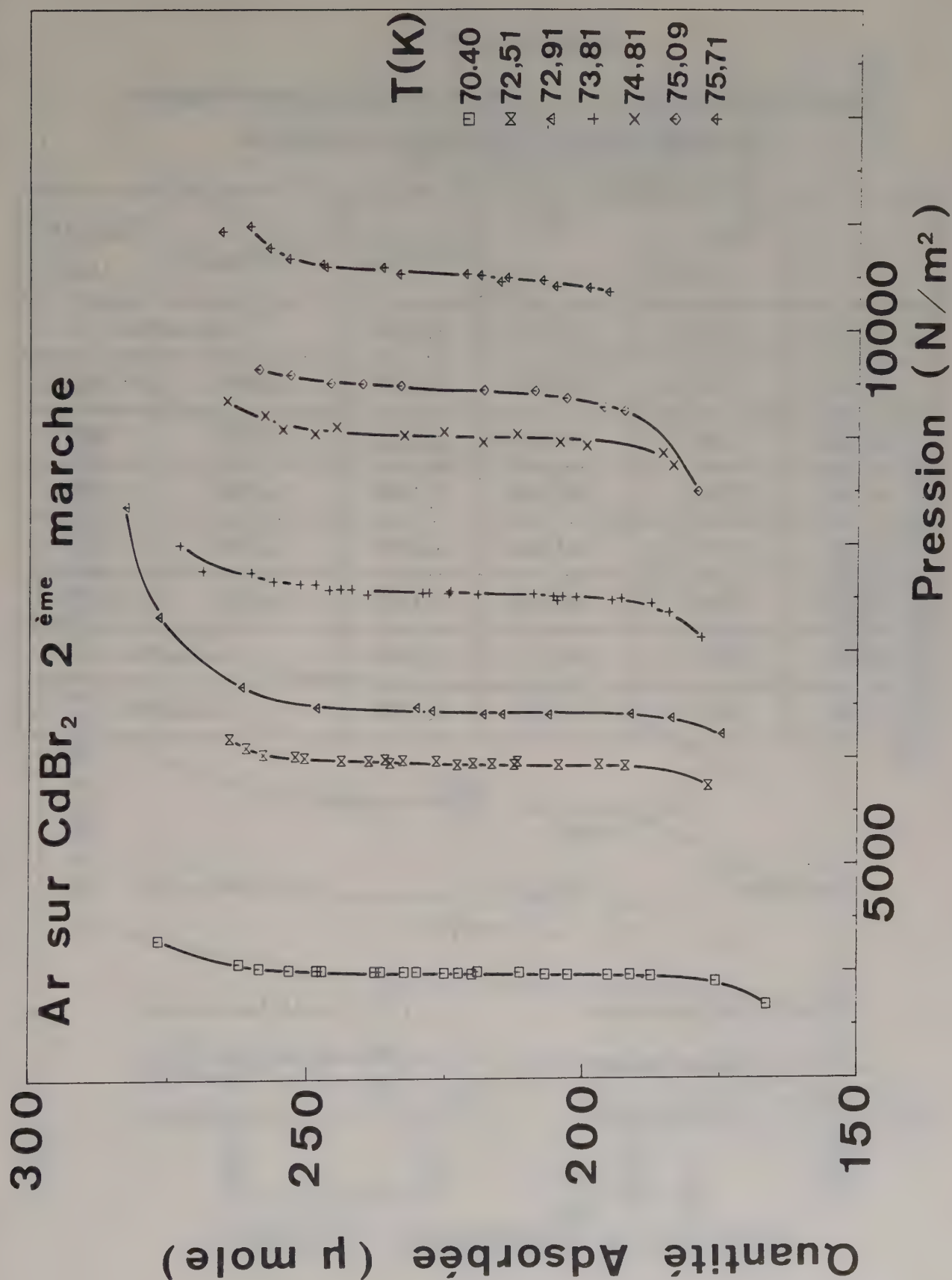


Figure IV.16

TABLEAU IV.17

Pression de la deuxième marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur
l'iodure de manganèse en fonction de la température

T_K	P_{exp} N/m^2	$10^4/T$ $N K^{-1}$	$\log_{10} P_{exp}$	$\log_{10} P_{calculé}$	$P_{calculé}$ N/m^2
57,715	230,1	173,265	2,3618	non utilisé	
59,32	361,2	168,579	2,5574	2,5598	362,9
62,55	834	159,859	2,9215	2,9195	830,7
64,47 ₅	1 314	155,098	3,1188	3,1158	1 306
66,08	1 873	151,322	3,2725	3,2716	1 869
67,63	2 574	147,865	3,4107	3,4142	2 595
69,87	3 934	143,12	3,5948	non utilisé	
71,26	5 174	140,33	3,7138	non utilisé	

$$\log_{10} P_{N/m^2} = - \frac{412,5}{T} + 9,514$$

Ecart-type : $\sigma(412,5) = 2$ $\sigma(9,514) = 0,03$

$$\langle T \rangle = 64,0 K$$

$$u^{(2)} = - 6 570 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(2)} = 36,64 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} = - 6 667 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(\infty)} = 30,57 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(2)} = - 97 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(2)} - s^{(\infty)} = 6,07 \text{ Joule/mole K}$$

$$\left[RT \log \frac{P^{(\infty)}}{P^{(2)}} \right]_{64,0 K} = 291,5 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 69 K$$

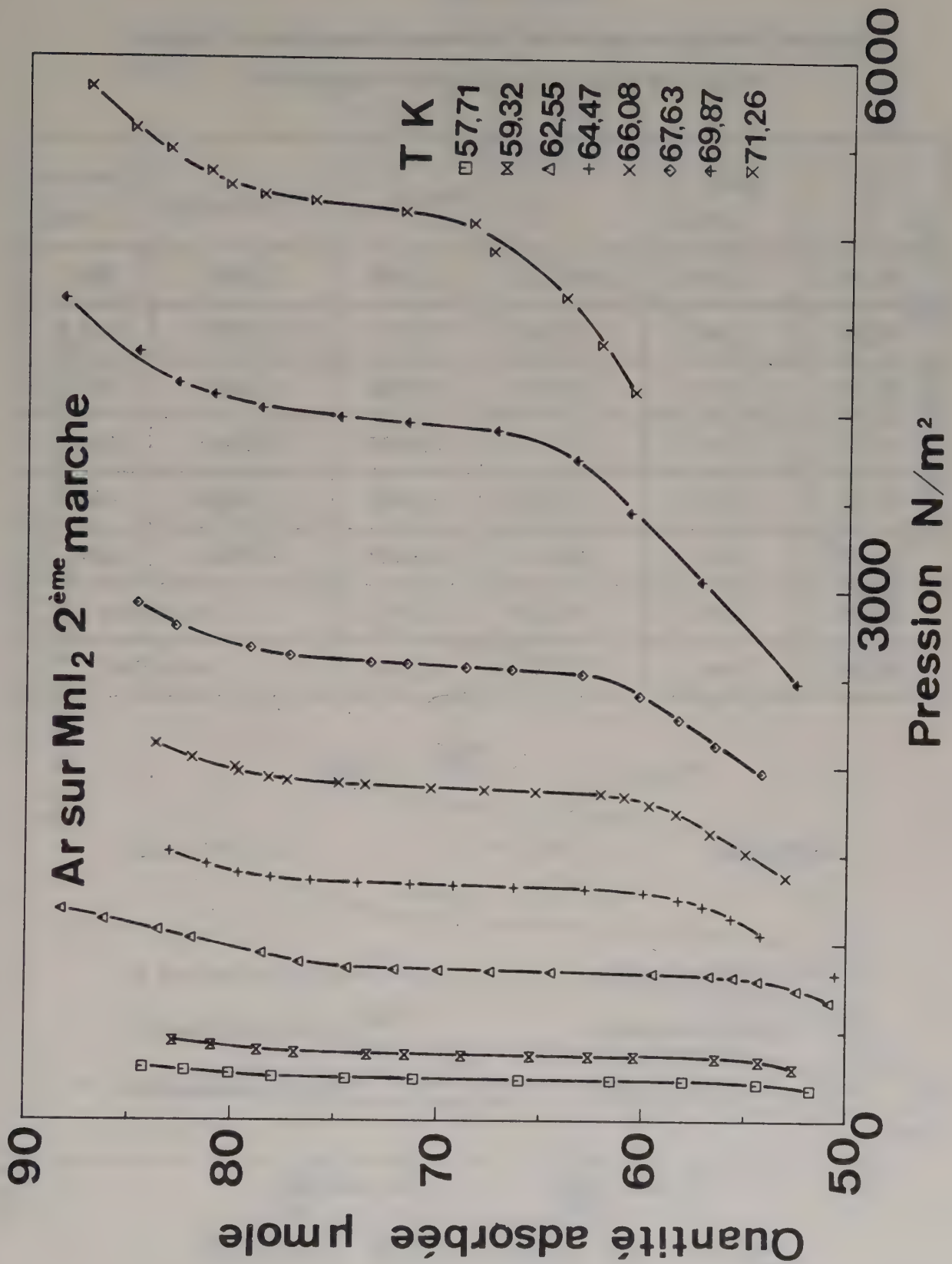


Figure IV.17

TABLEAU IV.18

Pression de la deuxième marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur
l'iodure de plomb en fonction de la température

T_K	p_{exp} N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\log_{10} p_{exp}$	$\log_{10} p_{calculé}$	$p_{calculé}$ N/m^2
54,64	109	183,02	2,0393	2,0381	109
55,66	148	179,66	2,1701	2,1719	148,5
56,87	211	175,84	2,3248	2,3240	211
58,42	324	171,18	2,5107	2,5096	323
59,55	433	167,92	2,6367	2,6394	436
61,07	641	163,75	2,8069	2,8054	639
62,74	940	159,39	2,9731	non utilisé	
65,20	1 646	153,37	3,2164	non utilisé	

$$\log_{10} p_{N/m^2} = - \frac{398,2}{T} + 9,326$$

Ecart-type : $\sigma(398,2) = 1,2$ $\sigma(9,326) = 0,02$
 $\langle T \rangle = 57,6 K$

$$u^{(2)} = - 6\,428 \text{ Joule/mole} \quad s^{(2)} = 38,03 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} = - 6\,842 \text{ Joule/mole} \quad s^{(\infty)} = 27,68 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(2)} = - 414 \text{ Joule/mole} \quad s^{(2)} - s^{(\infty)} = 10,35 \text{ Joule/mole K}$$

$$\left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(2)}} \right]_{57,6 K} = 182 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 60 K$$

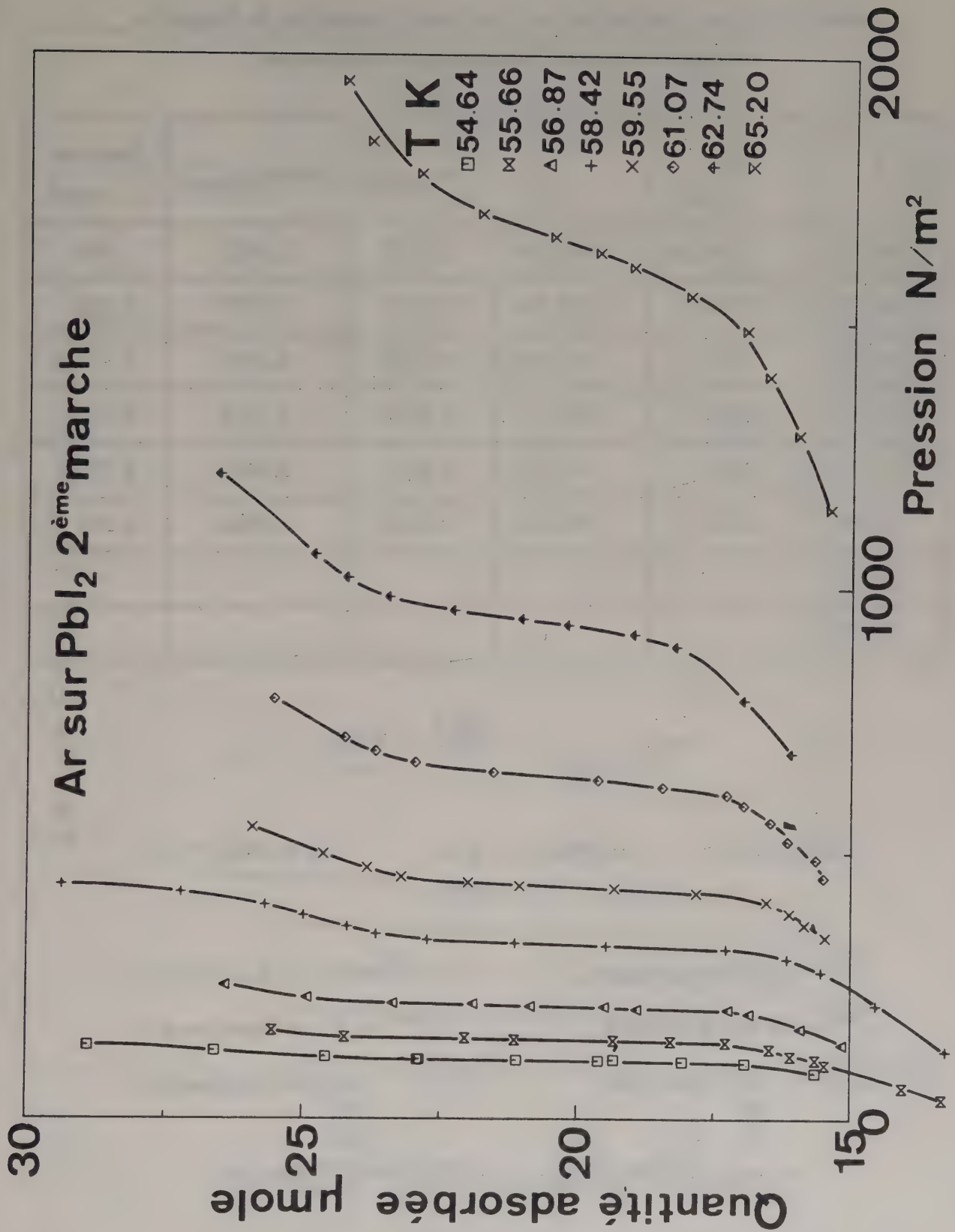


Figure IV.18

TABLEAU IV.19

Pression de la troisième marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur
le chlorure ferreux en fonction de la température

T_K	p_{exp} N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\log_{10} p_{exp}$	$\log_{10} p_{calculé}$	$p_{calculé}$ N/m^2
60,94	814,5	164,090	2,9112	2,9115	816
62,95	1 356	158,864	3,1321	3,1322	1 356
64,52	1 974	154 985	3,2953	3,2961	1 977
65,72	2 617	152,155	3,4178	3,4156	2 603
67,75	4 054	147,593	3,6079	3,6083	4 058
69,29	5 568	144,324	3,7457	3,7463	5 576
72,54					
73,30					

$$\log_{10} p_{N/m^2} = \frac{422,3}{T} + 9,842$$

$$\text{Ecart-type} = \sigma(422,3) = 0,8 \quad \sigma(9,842) = 0,01$$

$$\langle T \rangle = 65,2 \text{ K}$$

$$u^{(3)} = -6 734 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(3)} = 30,75 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} = -6 633 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(\infty)} = 31,09 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(3)} = 101 \text{ Joule/mole}$$

$$s^{(3)} - s^{(\infty)} = -0,34 \text{ Joule/mole K}$$

$$\left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(3)}} \right]_{65,2 \text{ K}} = 79 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = \text{non déterminé}$$

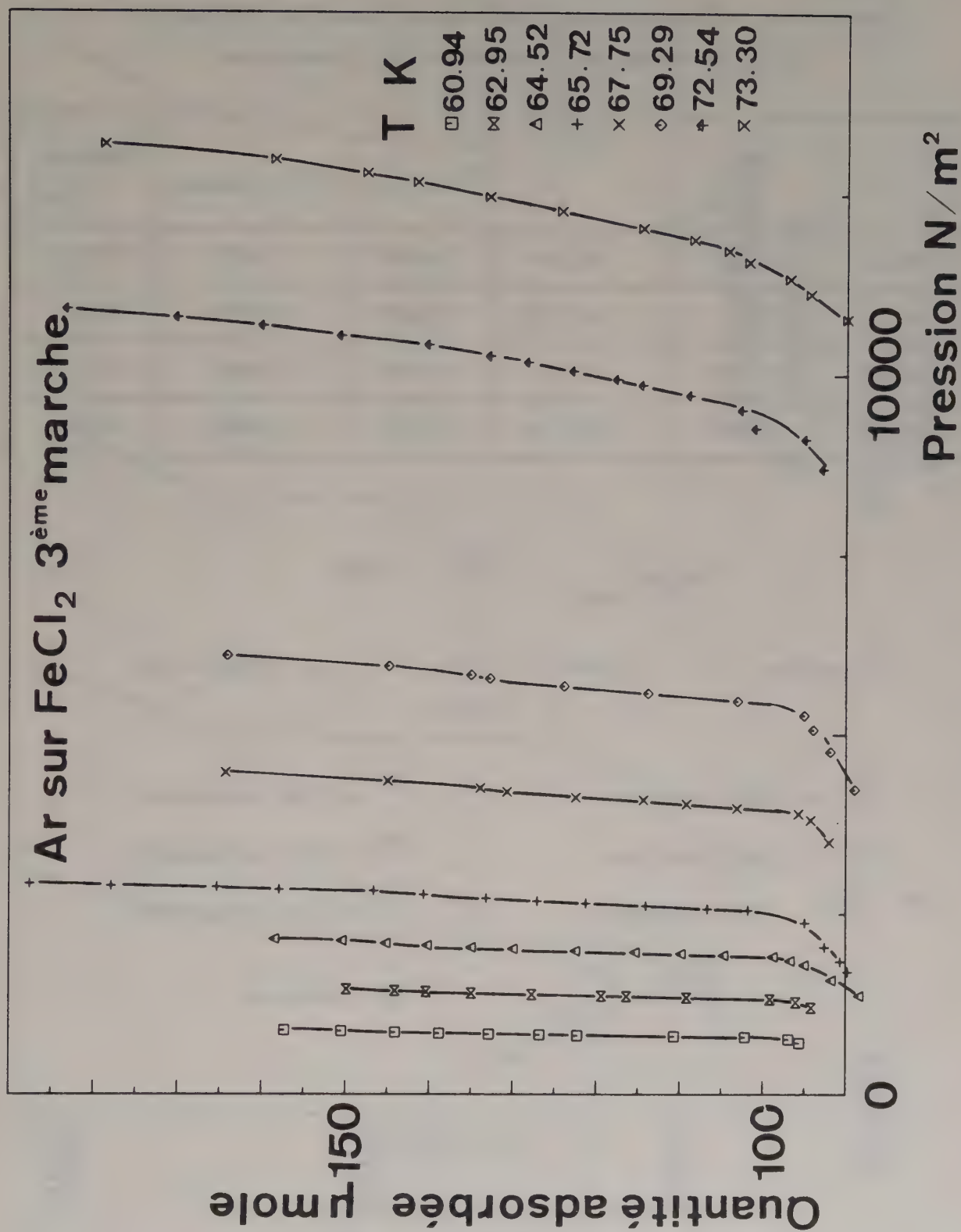


Figure IV.19

TABLEAU IV.20

Pression de la troisième marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur
le bromure de magnésium en fonction de la température

T_K	p_{exp} N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\text{Log}_{10} p_{\text{exp}}$	$\text{Log}_{10} p_{\text{calculé}}$	$p_{\text{calculé}}$ N/m^2
66,37	2 817	150,66	3,4498	3,4490	2 812
67,67	3 711	147,78 ₅	3,5695	3,5703	3 718
68,88	4 784	145,17	3,6797	3,6806	4 793
70,35	6 443	142,145	3,8091	3,8083	6 431

$$\log_{10} p_{N/m^2} = - \frac{421,9}{T} + 9,806$$

Ecart-type : $\sigma(421,9) = 1,9$ $\sigma(9,806) = 0,03$
 $\langle T \rangle = 68,3 \text{ K}$

$$\begin{aligned} u^{(3)} &= -6\,660 \text{ Joule/mole} & s^{(3)} &= 32,38 \text{ Joule/mole K} \\ u^{(\infty)} &= -6\,545 \text{ Joule/mole} & s^{(\infty)} &= 32,31 \text{ Joule/mole K} \\ u^{(\infty)} - u^{(3)} &= 115 \text{ Joule/mole} & s^{(3)} - s^{(\infty)} &= 0,07 \text{ Joule/mole K} \end{aligned}$$

$$\left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(3)}} \right]_{68,3 \text{ K}} = 120 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = \text{non déterminé}$$

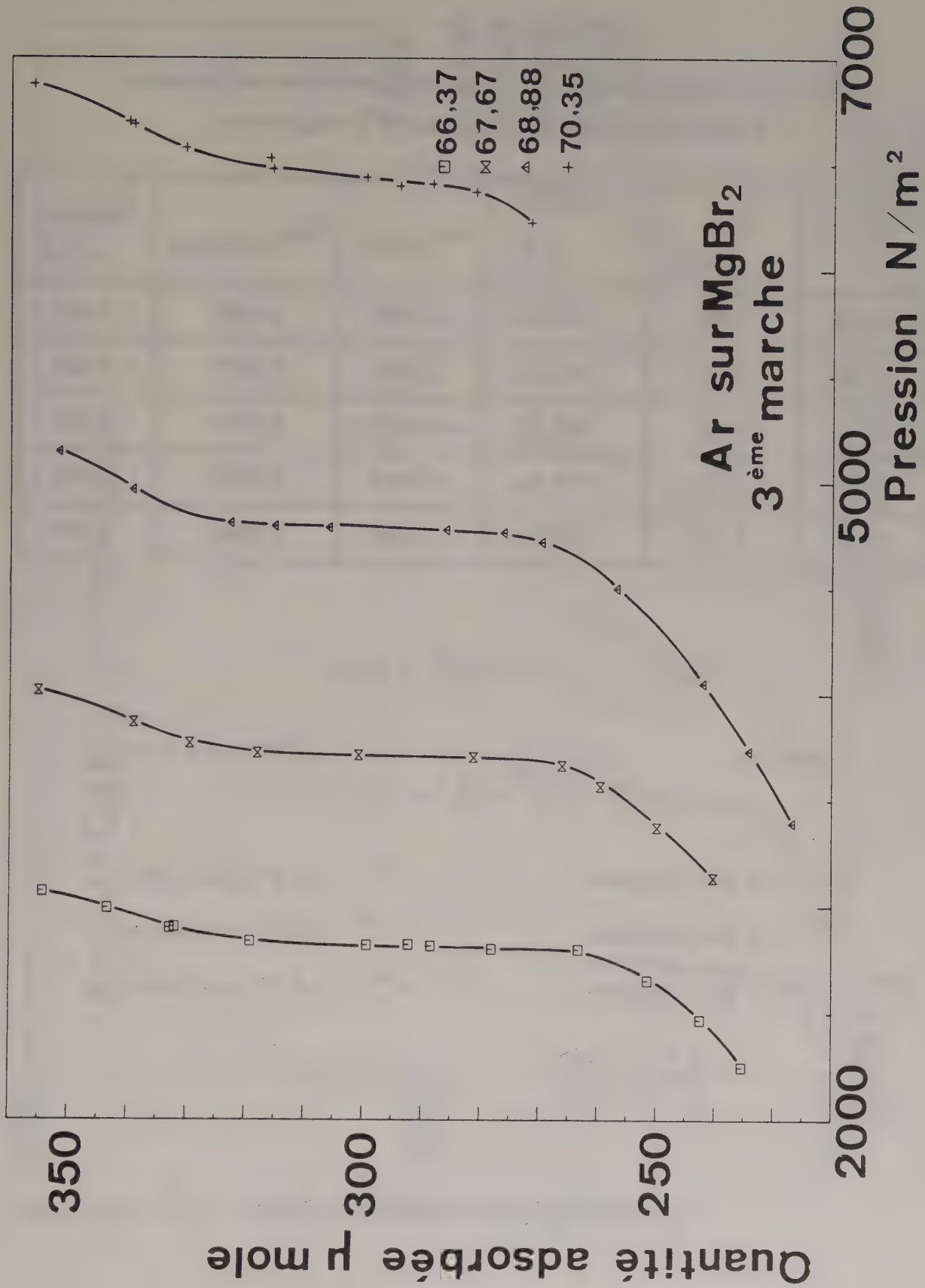


Figure IV.20

TABLEAU IV.21

Pression de la troisième marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon sur
le bromure de cadmium en fonction de la température

T_K	P_{exp} N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\log_{10} P_{exp}$	$\log_{10} P_{calculé}$	$P_{calculé}$ N/m^2
65,45	2 622	152,78	3,4185	3,4181	2 618
67,54	4 052	148,05	3,6076	3,6081	4 056
68,87	5 286	145,20	3,7231	3,7227	5 282
70,10	6 656	142,66	3,8232	3,8247	6 682
71,46	8 614	139,94	3,9352	3,9340	8 597

$$\log_{10} p_{N/m^2} = - \frac{401,8}{T} + 9,557$$

Ecart-type : $\sigma(401,8) = 1,2$ $\sigma(9,557) = 0,017$
 $\langle T \rangle = 68,7 \text{ K}$

$$u^{(3)} = - 6 266 \text{ Joule/mole} \quad s^{(3)} = 37,27 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} = - 6 533 \text{ Joule/mole} \quad s^{(\infty)} = 32,42 \text{ Joule/mole K}$$

$$u^{(\infty)} - u^{(3)} = - 267 \text{ Joule/mole} \quad s^{(3)} - s^{(\infty)} = 4,85 \text{ Joule/mole K}$$

$$\left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(3)}} \right]_{68,7 \text{ K}} = 66 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = \text{non déterminé}$$

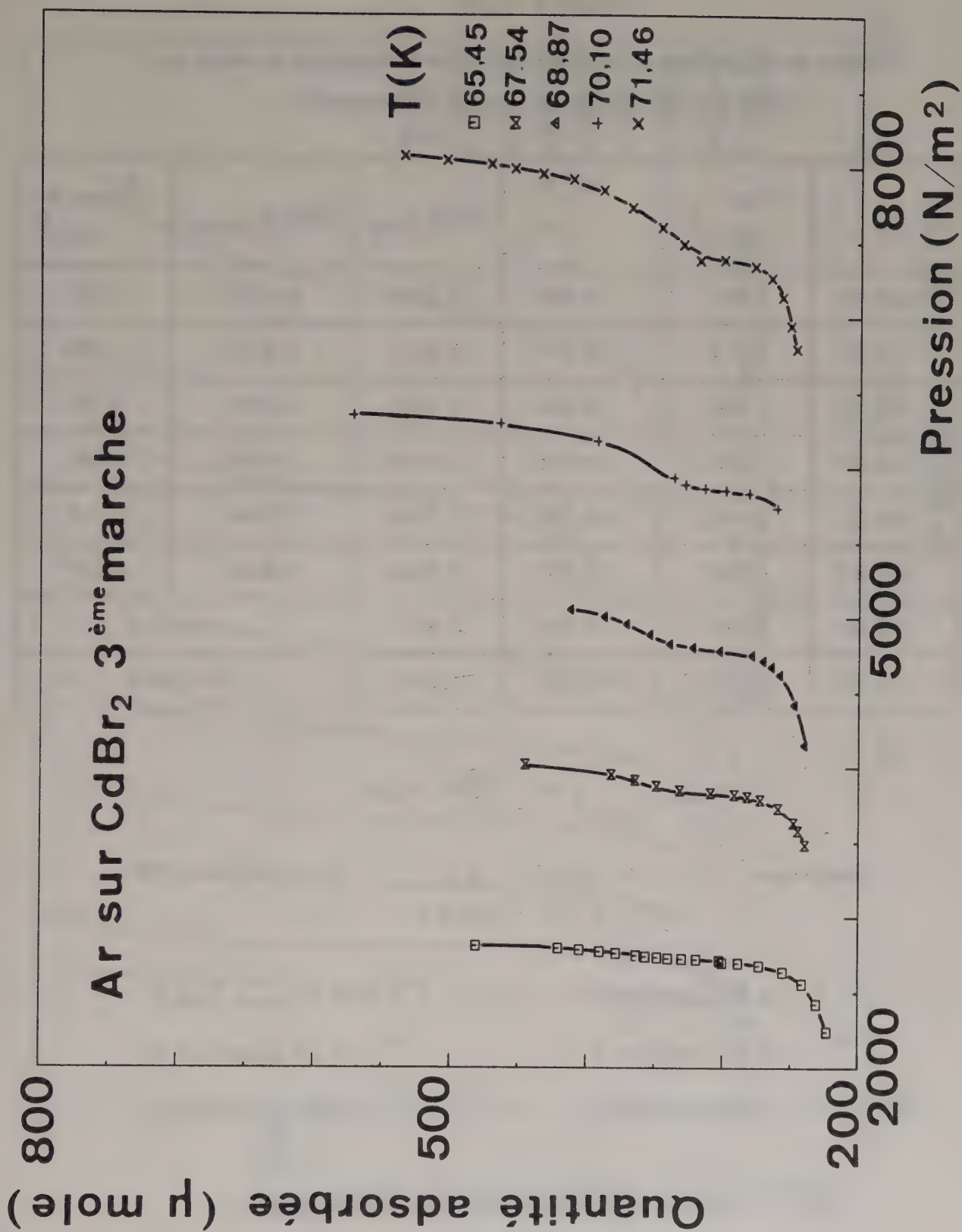


Figure IV.21

TABLEAU IV.22

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption du xénon sur l'iodure de calcium en fonction de la température

T_K	P_{exp} N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$Log_{10} P_{exp}$	$Log_{10} P_{calculé}$	$P_{calculé}$ N/m^2
140,05	1 710	71,402	3,2331	3,2357	1 721
142,56	2 275	70.147	3,3570	3,3531	2 255
145,65	3 104	68,652	3,4920	3,4930	3 111
148,27	4 046	67,445	3,6070	3,6059	4 036
150,91	5 183	66,264	3,7146	3,7164	5 205
153,12	6 405	65,307	3,8066	3,8060	6 397
156,42	8 525	63,930	3,9307	non utilisé	
159,32	11 464	62,767	4,0593	non utilisé	

$$\log_{10} p_{N/m^2} = - \frac{935,7}{T} + 9,917$$

Ecart-type : $\sigma (935,7) = 5,0$ $\sigma (9,917) = 0,034$
 $\langle T \rangle = 146,8 \text{ K}$

$$\begin{aligned} u^{(1)} &= - 14\,865 \text{ Joule/mole} & s^{(1)} &= 60,84 \text{ Joule/mole K} \\ u^{(\infty)} &= - 12\,325 \text{ Joule/mole} & s^{(\infty)} &= 61,68 \text{ Joule/mole K} \\ u^{(\infty)} - u^{(1)} &= 2\,540 \text{ Joule/mole} & s^{(1)} - s^{(\infty)} &= -0,84 \text{ Joule/mole K} \end{aligned}$$

$$\left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} \right]_{146,8 \text{ K}} = 2\,417 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 155 \pm 5 \text{ K}$$

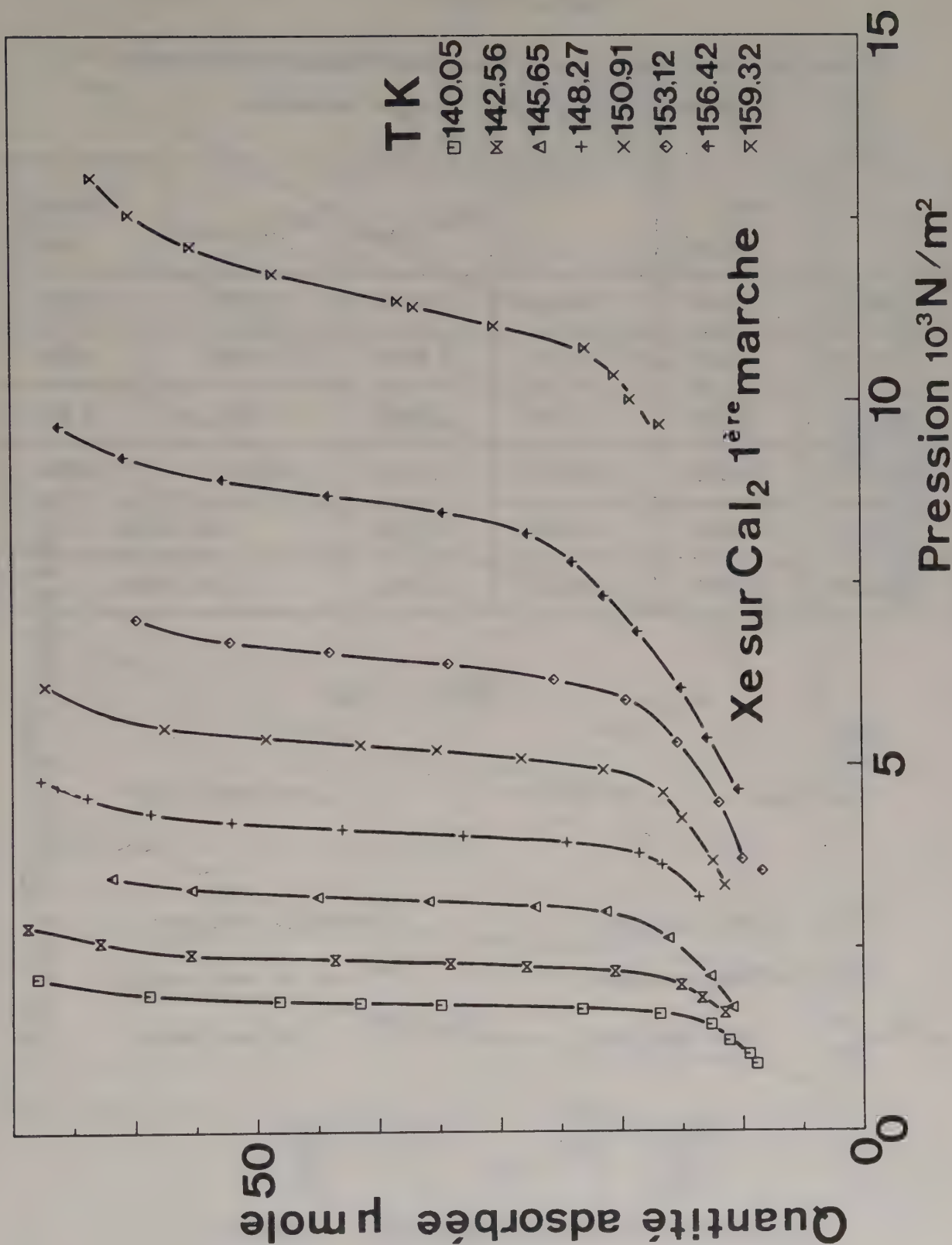


Figure IV.22

TABLEAU IV.23

Pression de la deuxième marche de l'isotherme d'adsorption du xénon sur
l'iodure de calcium en fonction de la température

T_K	P_{exp} N/m^2	$10^4/T$ K^{-1}	$\log_{10} P_{exp}$	$\log_{10} P_{calculé}$	$P_{calculé}$ N/m^2
134,39	5 119	74,410	3,7092	3,7100	5 129
137,15	6 838	72,911	3,8349	3,8340	6 824
140,63	9 636	71,109	3,9839	3,9831	9 619
143,73	12 863	69,575	4,1093	4,1101	12 886
145,34	14 408	68,804	4,1586	non utilisé	
146,99	17 244	68,032	4,2366	non utilisé	

$$\log_{10} p_{N/m^2} = - \frac{827,5}{T} + 9,868$$

Ecart-type : $\sigma(827,5) = 3$ $\sigma(9,868) = 0,02$
 $\langle T \rangle = 139,0 \text{ K}$

$$\begin{aligned} u^{(2)} &= -12\,957 \text{ Joule/mole} & s^{(2)} &= 60,64 \text{ Joule/mole K} \\ u^{(\infty)} &= -12\,488 \text{ Joule/mole} & s^{(\infty)} &= 60,56 \text{ Joule/mole K} \\ u^{(\infty)} - u^{(2)} &= 469 \text{ Joule/mole} & s^{(2)} - s^{(\infty)} &= 0,08 \text{ Joule/mole K} \end{aligned}$$

$$\left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(2)}} \right]_{139 \text{ K}} = 480 \text{ Joule/mole}$$

$$T_{2c} = 142 \pm 5 \text{ K}$$

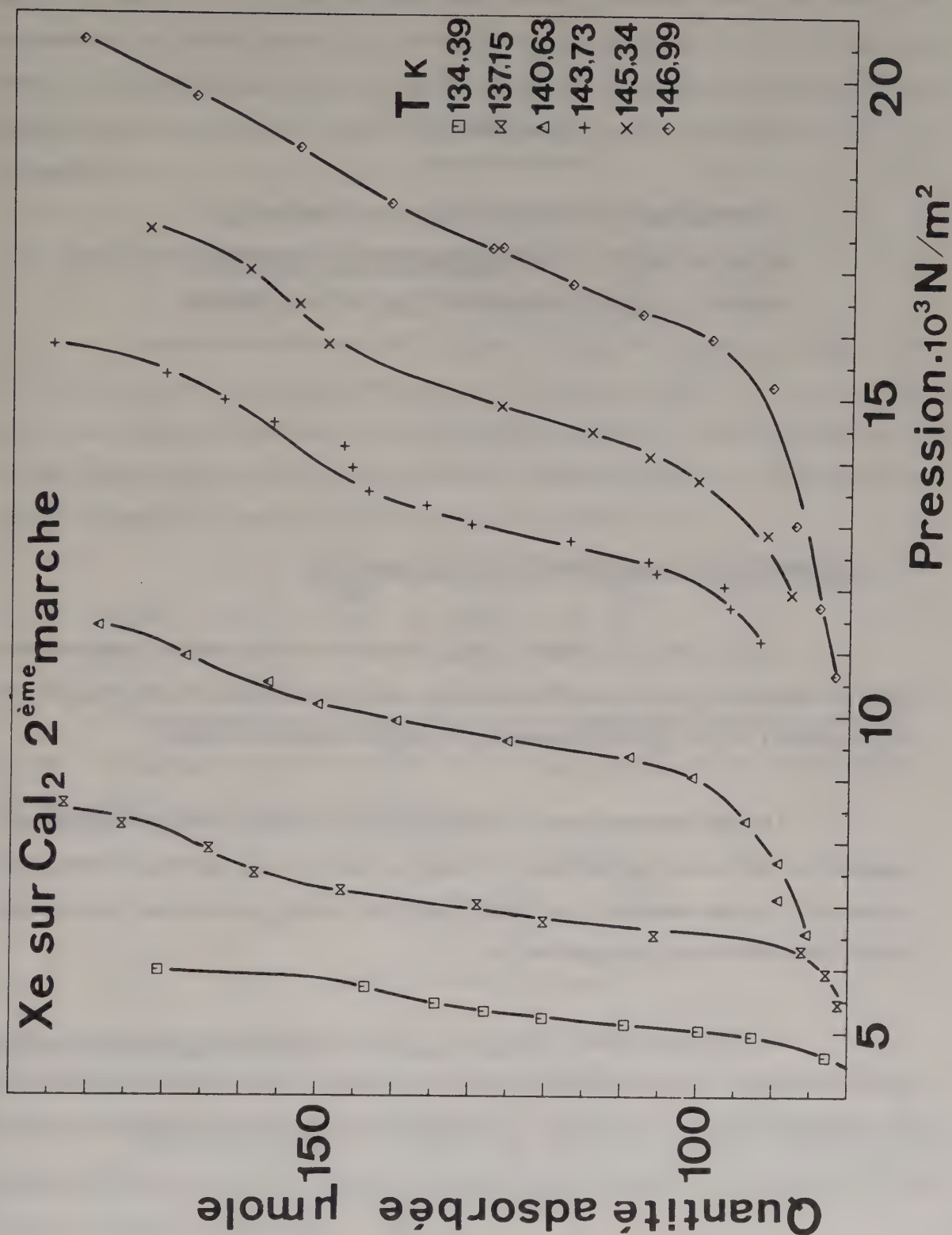


Figure IV.23

CHAPITRE V

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX PREMIERE PARTIE : ENERGIE INTERNE, ENTROPIE ET ENERGIE LIBRE DES PREMIERES COUCHES ADSORBEES

V.1 - Incompatibilité dimensionnelle adsorbat-adsorbant

On a vu dans le Chapitre III que la face de clivage des halogénures lamellaires sur laquelle a lieu la transition de phase que nous étudions, a une structure très simple puisqu'il s'agit d'un arrangement triangulaire compact d'anions.

L'étude expérimentale de l'adsorption sur un grand nombre d'halogénures possédant cette structure permet donc d'étudier la variation des grandeurs thermodynamiques de la couche adsorbée avec la distance entre anions plus proches voisins de la surface adsorbante que nous appelons a .

En remarquant que la face (111) de l'adsorbat solide est, pour les cas que nous envisagerons, un arrangement triangulaire compact d'atomes dont les premiers voisins sont distants de d , on définit l'incompatibilité dimensionnelle adsorbat-adsorbant par :

$$i = \frac{a - d}{d}$$

Cette définition a un sens physique très clair puisque, dire que i est négatif (ou positif) signifie que le réseau triangulaire d'anions de la surface adsorbante est comprimé (ou dilaté) par rapport à celui des atomes de la face (111) de l'adsorbat solide. Elle permettra par ailleurs de comparer certaines propriétés des couples adsorbat-adsorbant en fonction de leur incompatibilité et non des espèces chimiques qui les composent.

V.2 - Energie d'interaction adsorbat-adsorbant

Nous avons défini dans le Chapitre II les grandeurs thermodynamiques liées à la couche adsorbée. Une première approche, utilisée par LARHER / 1, 2 / et NARDON / 3 /, de l'étude de l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant consistait à supposer séparables et additives les contributions "parallèles" adsorbat-adsorbat et "perpendiculaires" adsorbat-adsorbant à l'énergie libre de la couche adsorbée, soit :

$$\Delta f^{(n)} = RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}} = \Delta f_{\perp}^{(n)} + \Delta f_{\parallel}^{(n)} \quad (1)$$

En supposant par ailleurs que les couches adsorbées n'étaient jamais très dilatées, ils négligeaient dans la relation (1) le terme $\Delta f_{\parallel}^{(n)}$ et ainsi définissaient une énergie d'interaction perpendiculaire par :

$$\Delta f_{\perp}^{(n)} = RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}}$$

qui en fait est l'énergie libre de la couche adsorbée.

L'examen du Tableau V.1 révèle que, mis à part le couple argon- CaI_2 , cette grandeur est dans le cas de la première couche d'argon adsorbé sur les halogénures lamellaires peu sensible à l'adsorbant.

Sa variation maximale, $\frac{\Delta f_{\text{maximum}}^{(1)} - \Delta f_{\text{minimum}}^{(1)}}{\Delta h_o^{(\infty)}}$ ramenée à l'énergie

de sublimation de l'adsorbat solide à 0 K ($\Delta h_o^{(\infty)} = 7\,725 \text{ J/mol}^{-1}$) est en effet de 6 % entre PbI_2 et CoI_2 . Cette faible différence relative qui existe entre l'énergie libre de la première couche adsorbée de pratiquement tous les couples argon-halogénure lamellaire que nous avons étudiés, nous oblige à reconsidérer l'hypothèse $\Delta f_{\text{///}}^{(n)} = 0$, si l'on veut effectivement comparer les différences d'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant lorsqu'on change d'adsorbant. Pour ce faire, nous devons d'abord préciser quelle est la structure de la première couche adsorbée afin d'estimer la contribution à l'énergie libre des interactions adsorbat-adsorbat.

TABLEAU V.1

Energie d'interaction "perpendiculaire" adsorbat-adsorbant de l'argon avec des halogénures lamellaires

Première marche de l'argon sur	$\langle T \rangle$ K	$RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$ J.mol^{-1}	i %
NiCl_2	56,6	2 177	- 6,8
FeCl_2	59,8	2 101	- 5,8
NiBr_2	65,5	2 489	- 4,5
MgBr_2	72,1	2 087	- 0,8
MnBr_2	75,1	2 410	- 0,5
CdCl_2^+	74,5	2 375	+ 0,1
CoI_2	76,9	2 561	+ 3,1
CdBr_2	76,4	2 560	+ 3,8
FeI_2	74,8	2 498	+ 5,2
MnI_2	70,5	2 259	+ 8,9
CdI_2	70,1	2 259	+ 11,0
CaI_2	58,6	1 408	+ 17,9
PbI_2	59,3	2 109	+ 19,9

+ Résultat dû à LARHER / 1 , 2 /.

V.3 - Entropie et structure des premières couches adsorbées

Nous avons observé dans le paragraphe précédent que l'énergie libre de la couche adsorbée varie peu avec l'incompatibilité dimensionnelle et avec l'adsorbant sauf CaI_2 . En fait cette quantité est la différence de deux termes $\Delta f^{(1)} = \Delta u^{(1)} - T \Delta s^{(1)}$ qui, comme on le voit sur la figure V.1 ou le Tableau V.2, varie avec l'incompatibilité dimensionnelle. Ainsi la différence d'énergie interne de l'argon adsorbé sur PbI_2 et CdCl_2 ramenée à l'enthalpie de sublimation de l'adsorbant solide à 0 K ($\Delta h_o^{(\infty)} = 7\,725 \text{ J.mol}^{-1}$) est de 17,5 %, environ trois fois plus que la variation d'énergie libre correspondante.

TABLEAU V.2

Energie interne et entropie des premières couches d'argon en fonction de l'incompatibilité

Adsorption de l'argon sur	i %	$u^{(\infty)} - u^{(1)}$ J.mol^{-1}	$s^{(1)} - s^{(\infty)}$ $\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
NiCl_2	- 6,8	1 573	10,67
FeCl_2	- 5,8	1 598	8,41
NiBr_2	- 4,5	2 054	6,64
MgBr_2	- 0,7	2 249	- 2,25
MnBr_2	- 0,5	2 563	- 2,03
CdCl_2 +	0	2 686	- 4,16
CoI_2	3,1	2 631	- 0,90
CdBr_2	3,9	2 568	- 0,11
FeI_2	5,2	2 364	1,79
MnI_2	8,9	1 786	6,71
CdI_2	11,0	1 713	7,79
CaI_2	17,9	728	11,60
PbI_2	19,9	1 332	13,10

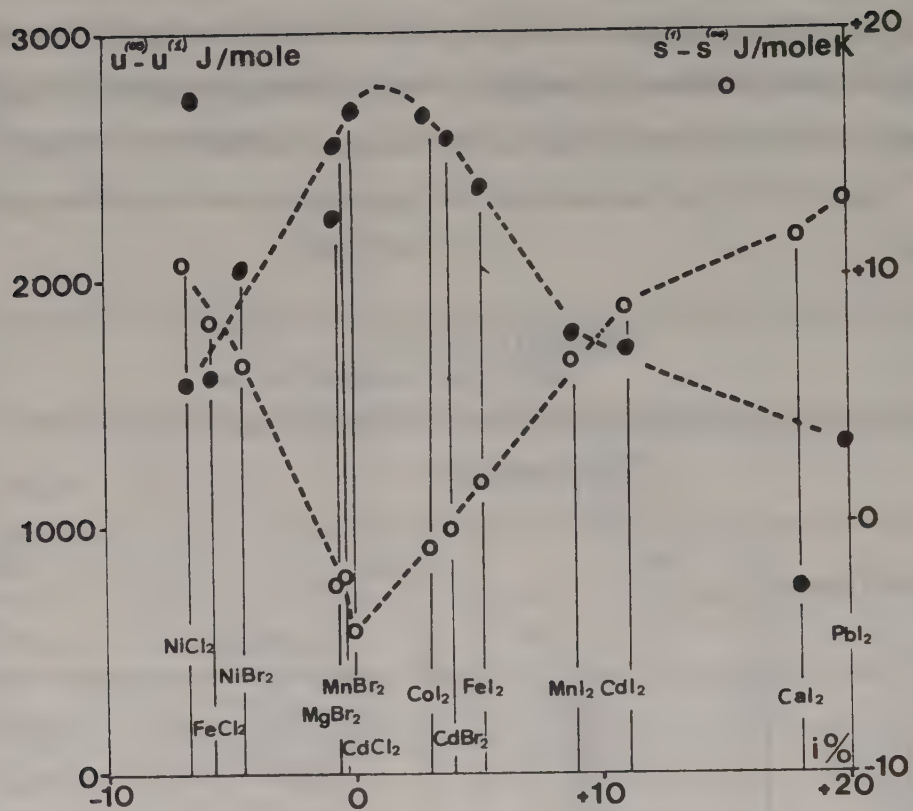


Figure V.1 - Variation de l'énergie interne et de l'entropie des premières couches d'argon adsorbé sur des halogénures lamellaires avec l'incompatibilité dimensionnelle.

La valeur de $s^{(1)} - s^{(\infty)}$ qui est négative pour le couple argon- CdCl_2 dont l'incompatibilité dimensionnelle est nulle, avait permis à LARHER / 1 , 2 / d'étayer l'hypothèse d'une couche adsorbée solide en coïncidence avec les puits de potentiel de la surface. Cet auteur, ainsi que NARDON / 3 /, ont utilisé d'autres raisons pour justifier une couche adsorbée solide. D'une part, on n'a jamais observé de transitions autres que des condensations bidimensionnelles pour l'adsorption des gaz rares et du méthane sur les halogénures lamellaires, et d'autre part, l'étude de l'adsorption du krypton, du xénon et du méthane sur le graphite / 4 - 6 / a révélé l'existence de liquides bidimensionnels dont la formation est permise par le faible relief énergétique de la surface de l'adsorbant. Ce dernier est néanmoins responsable des différences qui existent entre l'adsorption du xénon et du krypton sur le graphite comme l'a montré LARHER / 6 / et entraîne que le krypton pour lequel la surface du graphite n'a un relief de potentiel que de quelques 335 J.mol^{-1} a, lorsqu'il est adsorbé sur le graphite, un point triple gaz-liquide-solide pratiquement confondu avec son point critique. Quoiqu'on ne sache pas calculer à priori le relief de potentiel de la face de clivage des halogénures lamellaires, on peut penser qu'il a la même forme que celui d'un plan (111) d'argon solide, dont le relief de potentiel est cinq fois plus important que celui du graphite (voir paragraphe V.5). Ceci rend donc très peu probable la formation d'une couche de gaz rare liquide sur un halogénure lamellaire.

Lorsque l'incompatibilité dimensionnelle est positive, les atomes d'adsorbat peuvent former une couche en coïncidence avec les puits de potentiel de la surface dilatée de i par rapport au plan (111) d'adsorbat solide. LARHER / 1 , 2 /, en étudiant l'adsorption du krypton sur CdI_2 et PbI_2 dont l'incompatibilité est + 4,2 et 11,8 % respectivement, avait observé que la variation d'entropie de la première couche adsorbée avec l'incompatibilité dimensionnelle était, dans ce cas, environ la moitié de celle du krypton solide. Nos mesures nous permettent à cet égard de préciser la variation de l'entropie pour $i > 0$ puisque nous avons étudié huit couple argon-halogénure lamellaire satisfaisant cette dernière condition.

On voit sur la figure V.2 que l'entropie varie à peu près linéairement entre $i = 0$ et 11 % avec une pente égale à $110 \pm 10 \text{ Joule.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$. Cette valeur est

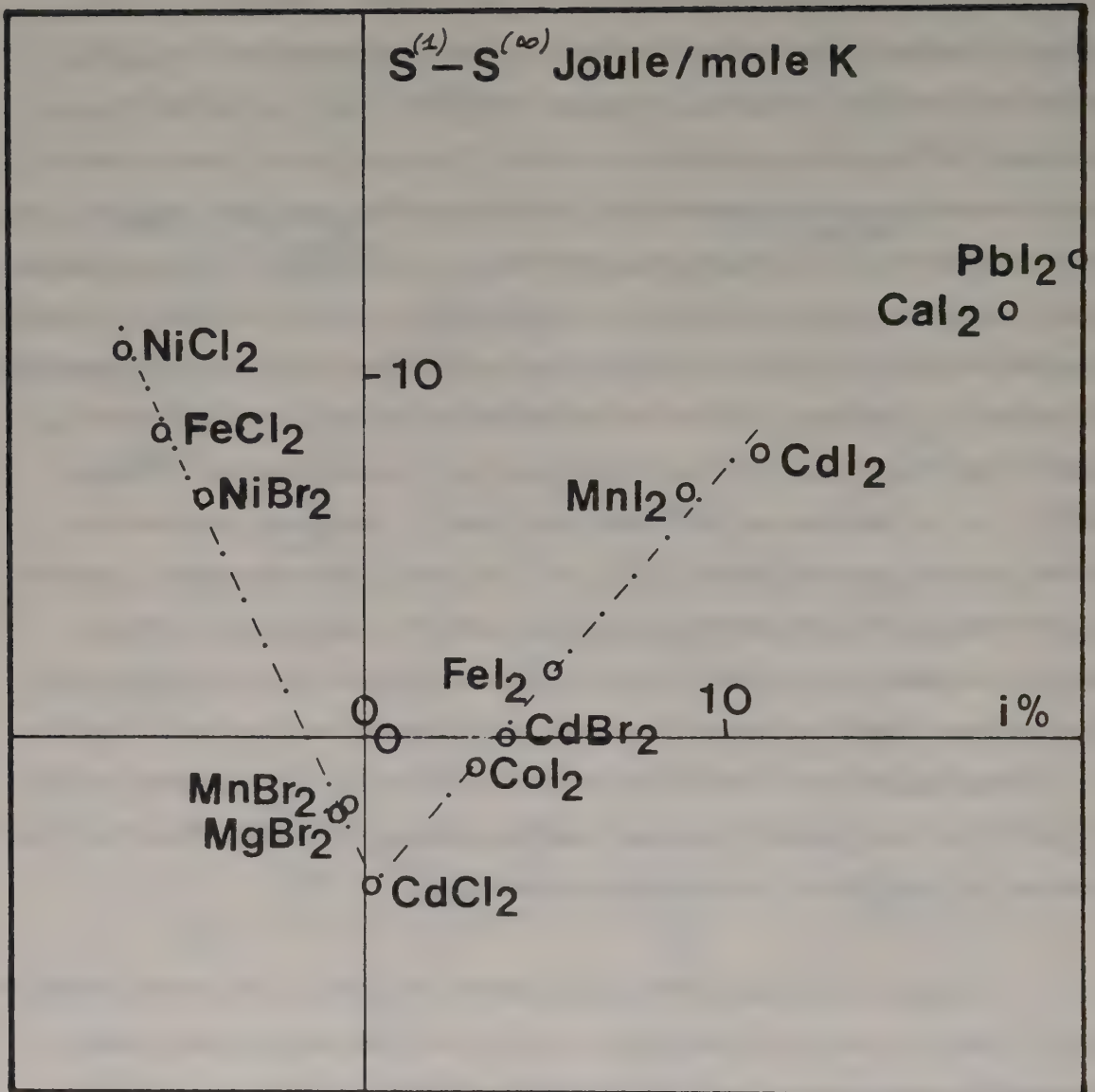


Figure V.2 - Variations de l'entropie des premières couches d'argon avec l'incompatibilité dimensionnelle.

d'autant meilleure que la détermination des pressions de première marche des six couples concernés n'a entraîné aucune correction d'effusion thermique ou d'entraînement par la vapeur de mercure. On retrouve d'ailleurs que ce coefficient est environ la moitié du coefficient de la variation d'entropie d'un cristal d'argon avec la dilatation qui est de $195 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$ (voir Tableau V.3).

TABLEAU V.3

Coefficient de la variation d'entropie d'un cristal d'argon avec sa dilatation

T_K	$10^4 \alpha \quad / \quad / \quad /$ K^{-1}	$v \quad / \quad / \quad /$ cm^3	$10^{11} \chi \quad / \quad / \quad /$ $\text{cm}^2 . \text{dyne}^{-1}$	$\frac{3 \alpha v}{\chi}$ $\text{J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$
60	14,5	23,61	5,38	191
70	17,0	23,98	6,25	195
80	20,3	24,43	7,57	197

Il est bien sûr tentant, devant un résultat aussi simple, de chercher une corrélation entre la variation d'entropie d'un cristal bidimensionnel et celui d'un cristal tridimensionnel. Ainsi LARHER / 1 , 2 / moyennant un certain nombre d'approximations comme la séparation de l'entropie en ses contributions des interactions adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant ou des variations nulles d'énergie libre lorsqu'on dilate la couche adsorbée a montré que la variation d'entropie d'une couche adsorbée avec sa dilatation devait être à peu près la moitié de celle de l'adsorbat solide. Quoique ce calcul soit très approximatif, car il est basé sur des hypothèses assez grossières, il permet d'avoir un ordre de grandeur de la variation de l'entropie lorsqu'on dilate la couche d'une manière isotrope qui est en accord avec la valeur obtenue expérimentalement. Ce dernier argument nous permet de conclure que la couche d'argon formée au cours de la condensation bidimensionnelle possède, pour des incompatibilités comprises entre 0 et 11 % une structure en coïncidence avec les puits de potentiel de la surface.

Nous avons déterminé les grandeurs thermodynamiques des premières couches d'argon adsorbé sur CaI_2 et PbI_2 qui correspondent respectivement à $i = 17,9 \%$ et $19,9 \%$. On voit sur le Tableau V.2 que l'entropie est alors très élevée, mais le manque d'informations expérimentales entre $i = 11$ et 18% ne nous permet pas de conclure quant à la structure de ces couches adsorbées. Il est en effet certain que au-delà d'une certaine incompatibilité les atomes d'adsorbat préféreront former une couche dense et délocalisée plutôt que rester dans les puits de potentiel de la surface. Ils gagneront alors en énergie d'interaction adsorbat-adsorbat ce qu'ils perdent en énergie d'interaction adsorbat-adsorbant.

On constate à l'examen de la Figure V.2 que l'entropie augmente très rapidement lorsque i est négatif. Ainsi le comportement de l'argon est-il qualitativement au moins semblable à celui du krypton et du méthane pour lesquels LARHER / 1 , 2 / et NARDON / 3 / avaient observé le même phénomène. La couche adsorbée est solide pour les raisons que nous avons déjà citées et elle est dilatée par rapport à un plan (111) d'adsorbat solide. Malheureusement la signification de l'entropie n'est plus aussi simple que pour $i > 0$ car le changement de symétrie dans la couche adsorbée ajoutera de l'entropie à celle qui est due à la dilatation. Il nous a semblé intéressant pour préciser cette idée de voir quelle est l'entropie du krypton adsorbé sur des réseaux carrés. Pour cela nous avons sélectionné les travaux des auteurs ayant publié au moins deux isothermes à des températures suffisamment éloignées l'une de l'autre pour pouvoir mesurer l'entropie de la couche adsorbée à partir des relations qui lient la pression de la marche à la température. On voit à l'examen du Tableau V.4 que TAKAISHI et MOHRI / 10 / trouvent une entropie de l'ordre de $40 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$ bien plus élevée que celle des autres auteurs qui est comprise entre 15 et $20 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$. Un examen critique de sa technique expérimentale suggère que l'ampoule d'adsorption n'était peut être pas tout à fait à la même température que le bain cryostatique. En effet, son montage expérimental était tel que l'ampoule d'adsorption n'était au contact du bain que sur 1 cm de hauteur, favorisant ainsi les apports de chaleur de l'extérieur. Il est possible d'ailleurs qu'une autre difficulté expérimentale soit la cause du désaccord. De toute manière, un tel chiffre semble tout à fait irréaliste puisqu'il signifie que l'entropie de la couche dense adsorbée de krypton sur les halogénures alcalins serait le double de celle de l'adsorbat solide.

TABLEAU V.4

Adsorption du krypton sur les halogénures alcalins

Adsorption de Kr sur	$RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$ J.mol ⁻¹	$\Delta_s^{(1)} \pm 5$ J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	Références
LiF	160	19	YU-YAO / 8 /
NaCl	1 150	14	ROSS et HINCHEN / 9 /
	1 050	35	TAKAISHI et MOHRI / 10 /
KCl	660	19	ROSS et HINCHEN / 9 /
	575	40	TAKAISHI et MOHRI / 10 /
RbCl	810	40	TAKAISHI et MOHRI / 10 /
NaBr	1 570	19	ROSS et HINCHEN / 9 /
	1 700	17	FISHER et MAC MILLAN / 11, 12 /

Le krypton adsorbé sur LiF, NaCl et NaBr peut former une couche carrée, un réseau triangulaire de même densité serait un plan (111) dilaté de 6 - 5 et 12 %.

Nous avons porté dans le Tableau V.5 les variations d'entropie d'un réseau triangulaire ayant la même densité que ces couches carrées en utilisant la relation $\Delta_s = 110 \frac{\Delta_r}{r}$ J.mol⁻¹.K⁻¹, nous verrons, en effet, qu'on peut pratiquement confondre le comportement entropique de l'argon et du krypton avec la dilatation de la couche adsorbée.

On constate que l'entropie de la couche triangulaire est toujours inférieure à celle du réseau carrée alors que l'estimation de la première est une borne supérieure

TABLEAU V.5

Comparaison de la variation d'entropie de réseaux carré et triangulaire de même densité avec la dilatation D

Cas d'une couche	LiF D = 6 %	NaCl D = 5 %	NaBr D = 12 %
Carrée	19	14	18
Triangulaire	7	5,5	13

puisque nous avons négligé la contribution négative à l'entropie des interactions adsorbat-adsorbant. Cette comparaison montre que la seule information qu'est l'entropie ne suffit pas à préciser quelle est la structure de la couche adsorbée lorsque i est négatif. On peut néanmoins dire que son entropie est supérieure à celle d'un réseau triangulaire de même densité.

Nous avons, au cours des pages précédentes, souvent cité les travaux de LARHER / 1 , 2 / et NARDON / 3 / qui concernent l'adsorption du krypton et du méthane sur les halogénures lamellaires. En fait, la comparaison de leurs résultats et des nôtres, révèle que l'entropie des couches adsorbées qu'ils ont mesuré, se comporte de la même manière que celle de nos couches d'argon.

Ainsi on constate sur la figure V.3 que leurs points expérimentaux pour i compris entre 0 et 12 % sont très proches des nôtres. Nous avons montré que dans ce cas la couche formée est une couche triangulaire dont les atomes sont localisés dans les puits de potentiel de la surface, aussi on doit admettre que dans ce cas simple il existe une correspondance entre les trois adsorbats. Ceci est justifié en partie par le fait que les énergies d'interaction adsorbat-adsorbant sont comparables et donc la contribution à l'entropie des vibrations adsorbat-adsorbant doit être du même ordre de grandeur. D'autre part, la valeur du coefficient de variation de l'entropie de l'adsorbat solide avec la dila-

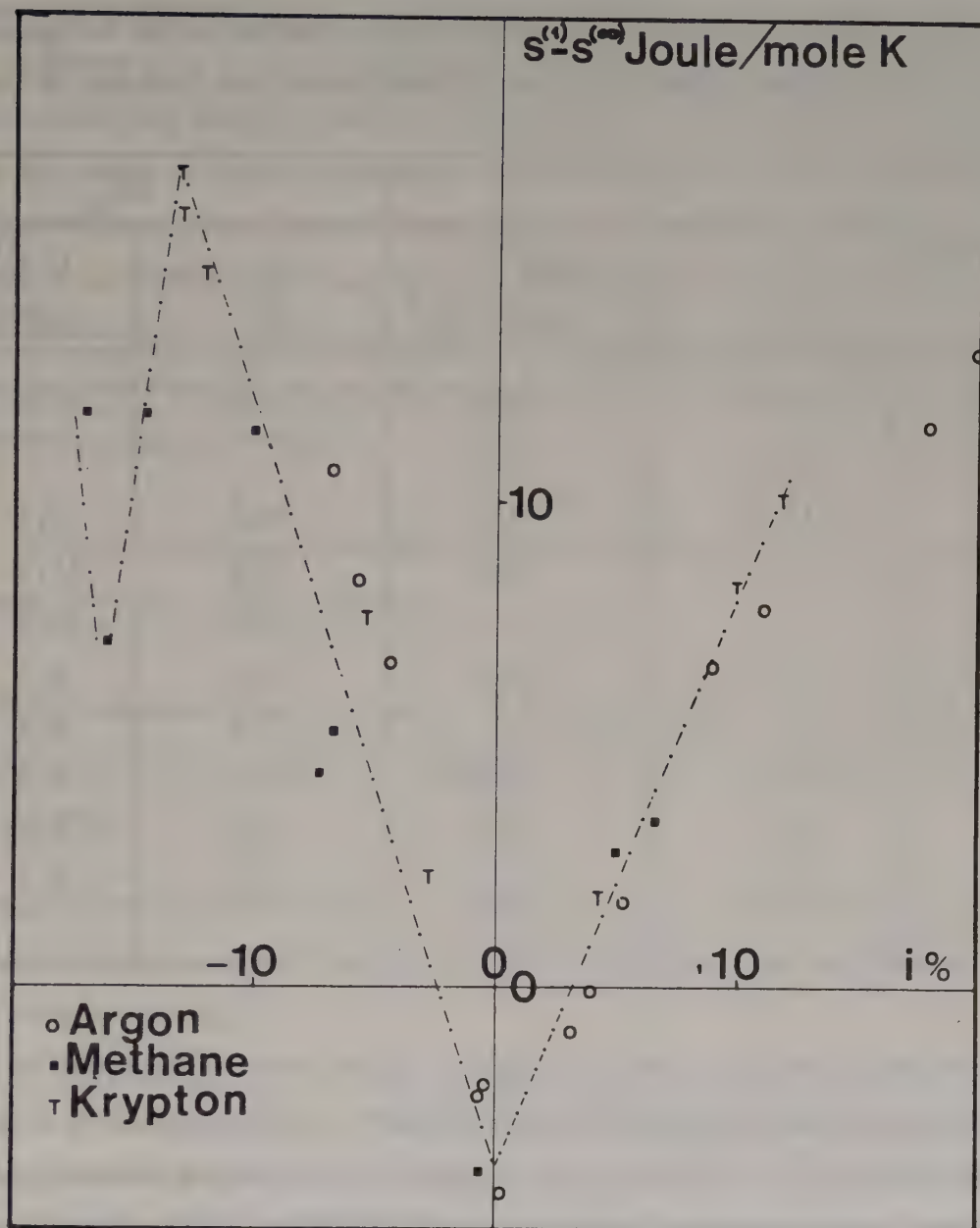


Figure V.3 - Variation de l'entropie des premières couches d'argon, de krypton et de méthane avec l'incompatibilité dimensionnelle.

TABLEAU V.6

Entropie de la première couche de krypton et de méthane adsorbés sur des halogénures lamellaires (valeurs corrigées en tenant compte de l'entraînement par la vapeur de Hg / 16 /)

Adsorbant	Kr		CH ₄	
	i %	$\Delta s^{(1)}$ J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	i %	$\Delta s^{(1)}$ J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
NiCl ₂	- 13,0	16,9	- 17,0	11,8
CoCl ₂	- 13,0	16,0		
FeCl ₂	- 12,0	14,8	- 16,2	7,1
CdCl ₂	- 5,4	7,8	- 10,0	11,5
NiBr ₂			- 14,5	11,8
CdBr ₂	- 2,1	2,4	- 6,7	5,3
CoI ₂			- 7,3	4,4
CdI ₂	+ 4,2	2,0	- 0,7	- 3,8
CaI ₂	+ 10,0	8,4	+ 4,9	+ 2,8
PbI ₂	+ 11,8	10,2	+ 6,6	+ 3,4

tation est à peu près la même pour les trois adsorbats. Les mesures de compressibilité isotherme des gaz rares solides de ANDERSON et SWENSON / 7 / permettent de calculer une valeur de 195 J.mol⁻¹.K⁻¹ à 75 K pour le krypton. On ne possède malheureusement pas d'aussi bonnes mesures pour le méthane pour lequel NARDON /33 / a estimé une valeur de 184 J.mol⁻¹.K⁻¹ vers 80 K à partir des données de la littérature.

Nous avons tracé sur la figure V.3 pour $i < 0$ une courbe en pointillé qui figure le comportement également similaire des trois adsorbats, mais la mesure des entropies a , en général, nécessite des corrections sur la pression de la marche des isothermes qui font que ces valeurs peuvent être entachées d'une erreur systématique pour chaque adsorbant.

On constate néanmoins que l'entropie croît rapidement pour atteindre un maximum au voisinage de $i = -13\%$ et au-delà NARDON / 3 / a observé un minimum aigu au voisinage de $i = -16\%$. Cet auteur a discuté ses résultats en étudiant un modèle unidimensionnel pour lequel la courbe d'entropie a pour $i < 0$ une forme en dents de scie, ce qui, selon lui, pourrait aussi être le cas en deux dimensions. Il est difficile de juger d'une telle argumentation mais on peut remarquer que l'incompatibilité $i = -13,4\%$ correspond à une distance remarquable du réseau d'adsorbant qui est la distance entre sites troisième voisins de la surface et une couche en coïncidence avec les puits de potentiel de la surface aurait dans ce cas une structure en nids d'abeille très défavorable vis-à-vis des interactions adsorbat-adsorbat.

Pour nous résumer, l'étude de l'entropie des premières couches adsorbées de gaz simples (Ar, Kr, CH₄) révèle que :

- 1 - La couche adsorbée formée au cours de la condensation bidimensionnelle est lorsque i est positif jusqu'à au moins 12% formée d'atomes localisés dans les puits de potentiel de la surface.
- 2 - Lorsque i est négatif, on observe un accroissement rapide de l'entropie qui traduit la formation d'une couche dilatée dont il est difficile, à partir seulement de l'entropie, de connaître la structure.

Il ressort de toute manière que la couche adsorbée peut être très dilatée et il semble intéressant de comparer les variations d'énergie libre dues à la dilatation de la couche avec celles dues à la position des atomes sur la surface.

V.4 - Variations de l'énergie libre de la couche adsorbée avec sa dilatation

Nous avons vu au cours du paragraphe précédent que l'entropie d'une couche adsorbée variait environ deux fois moins vite que celle de l'adsorbat solide avec la dilatation. On peut aussi dans le cas de l'énergie libre faire une telle hypothèse. Elle semble a priori raisonnable puisque pour une même dilatation on écarte six premiers voisins dans

une couche adsorbée contre douze dans l'adsorbat solide. La variation d'énergie libre de l'adsorbat solide pour une dilatation Δ est :

$$(+)\quad f^{(\infty)}(\Delta) - f^{(\infty)}(0) = -\frac{9}{2} \frac{v}{\chi} \Delta^2 + O(\Delta^3)$$

et on constate en regardant le Tableau V.7 que, au contraire, de l'entropie, le coefficient de la variation de l'énergie libre varie avec la température. On retrouvera, d'ailleurs, cette difficulté lors de l'étude des couches adsorbées puisque l'énergie libre de la première couche s'écrit $\Delta f^{(1)} = \Delta u^{(1)} - T \Delta s^{(1)}$ une grandeur qui varie d'autant plus avec la température que $\Delta s^{(1)}$ est grand. Il semble alors raisonnable d'envisager ces variations

TABLEAU V.7

Coefficient de la variation de l'énergie libre de l'argon avec sa dilatation

T K	v / 7 / cm^3	$10^{11} \chi$ / 7 / $\text{cm}^2 \cdot \text{dyne}^{-1}$	$\frac{9}{2} \frac{v}{\chi}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
60	23,6	5,38	$19,7 \cdot 10^4$
70	24,0	6,25	$17,2 \cdot 10^4$
80	24,4	7,57	$14,5 \cdot 10^4$

à une température réduite T / T_{3c} constante et en les ramenant à l'énergie de sublimation de l'adsorbat, en effet, on sait que au moins ces variations réduites suivent une loi d'états correspondants pour les gaz rares solides (voir par exemple le Tableau V.8). Nous avons choisi le rapport $T / T_{3c} = 0,46$ qui correspond au domaine de température de nos expériences. En supposant une dilatation $\Delta = 5\%$ de l'adsorbat solide on obtient alors

(+) cette équation nous a été indiquée par LARHER.

$\Delta f^{(\infty)} = 430 \text{ J.mol}^{-1}$, ce qui permet en première approximation d'estimer pour une telle dilatation de la couche adsorbée $\Delta f^{(1)} = \frac{1}{2} \Delta f^{(\infty)} = 215 \text{ J.mol}^{-1}$ ou encore $\frac{\Delta f^{(1)}}{\Delta h_o^{(\infty)}} = 2,8 \%$ une valeur qui est comparable à la variation maximale d'énergie libre de l'argon adsorbé sur les halogénures lamellaires sauf CaI_2 qui est de 6 %. Un calcul plus rigoureux de la variation de l'énergie libre avec la dilatation de l'adsorbat solide peut être obtenu en intégrant graphiquement la fonction $-p = -p(v)$ entre v_o et $v_o - \Delta v / 7$. La valeur obtenue est d'environ 30 % plus faible que celle précédemment citée, soit $\frac{\Delta f^{(1)}}{\Delta u^{(\infty)}} = 2 \%$, ce qui suggère que dès 5 % les termes supérieurs au deuxième dans le développement de $\Delta f^{(\infty)}$ avec la dilatation ne sont plus négligeables tout au moins dans le cas d'une compression.

Il est bien sûr intéressant de comparer ces prévisions à nos résultats expérimentaux. En effet, nous savons que pour i positif et jusqu'à au moins 11 %, l'argon forme une couche adsorbée dilatée de i . Néanmoins les variations de l'énergie libre avec la dilatation sont faibles et la grandeur que nous mesurons expérimentalement $f^{(\infty)} - f^{(1)}$ résulte des interactions adsorbat-adsorbat qui nous intéressent ici et des interactions adsorbat-adsorbant qui sont susceptibles de varier lorsqu'on change d'adsorbant. Afin de pallier cette difficulté on peut essayer de comparer les énergies libres des premières couches d'argon, de krypton et de méthane adsorbées sur des iodures lamellaires en supposant que CoI_2 , FeI_2 et PbI_2 ont sensiblement le même pouvoir attracteur vis-à-vis de l'adsorbat (cette approximation basée sur l'hypothèse d'une relation directe entre le pouvoir attracteur de l'adsorbant et l'électronégativité du cation qui est sensiblement la même pour Co, Fe et Pb sera discutée par la suite).

Pour cela on a réalisé un ajustement de la quantité :

$$\left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} \right] / \Delta u^{(\infty)} \text{ à } \frac{T}{T_{3c}} = 0,46 \quad (+)$$

(+) On emploiera indifféremment $\Delta h_o^{(\infty)}$ ou $\Delta u^{(\infty)}$ comme valeur de référence des variations d'énergie libre car ces deux grandeurs diffèrent entre elles de moins de 5 % pour les gaz rares et le méthane solides.

en ordonnée en plaçant sur la courbe obtenue pour l'adsorption de l'argon sur CoI_2 , FeI_2 et PbI_2 les points relatifs aux couples $\text{Kr} - \text{PbI}_2$ et $\text{CH}_4 - \text{PbI}_2$. On donne par ailleurs la même norme à chacune de ces échelles. Ceci suppose que les variations d'énergie libre de la couche adsorbée avec sa dilatation obéit à une loi d'états correspondants, une condition qui est à peu près réalisée pour les gaz rares solides (voir Tableau V.8).

TABLEAU V.8

Coefficient de la variation d'énergie libre des gaz rares ramené à leur énergie de sublimation à diverses températures réduites

T / T_{3c}	$\frac{9}{2} \frac{v}{\chi} \times \frac{1}{\Delta_u(\infty)}$ d'après / 7 /		
	Ar	Kr	Xe
0,3	29,3	27,6	26,9
0,4	24,8	22,5	24,4
0,5	20,4	19,2	19,5

On voit sur la figure V.4 que nous avons tracé deux courbes qui peuvent se déduire l'une de l'autre par une simple translation verticale. Elles semblent indiquer que MnI_2 et CdI_2 attirent moins que FeI_2 , CoI_2 et PbI_2 . Quoique le tracé d'une telle courbe soit approximatif on constate que le maximum de l'énergie libre est situé vers les i positifs à environ + 3 %. On ne peut pas, bien sûr, calculer à priori la distance pour laquelle une couche d'argon a une énergie libre minimum sauf à $T = 0 \text{ K}$ ou à l'énergie de zéro près, cela revient à faire une estimation d'énergie potentielle. Aussi avons-nous utilisé un potentiel 6 - 12 de LENNARD-JONES et nous trouvons une différence relative des diamètres VAN DER WAALS d'un atome dans un solide bidimensionnel et tridimensionnel à $T = 0 \text{ K}$

$$\frac{r_{2D} - r_{3D}}{r_{3D}} = 2 \%$$

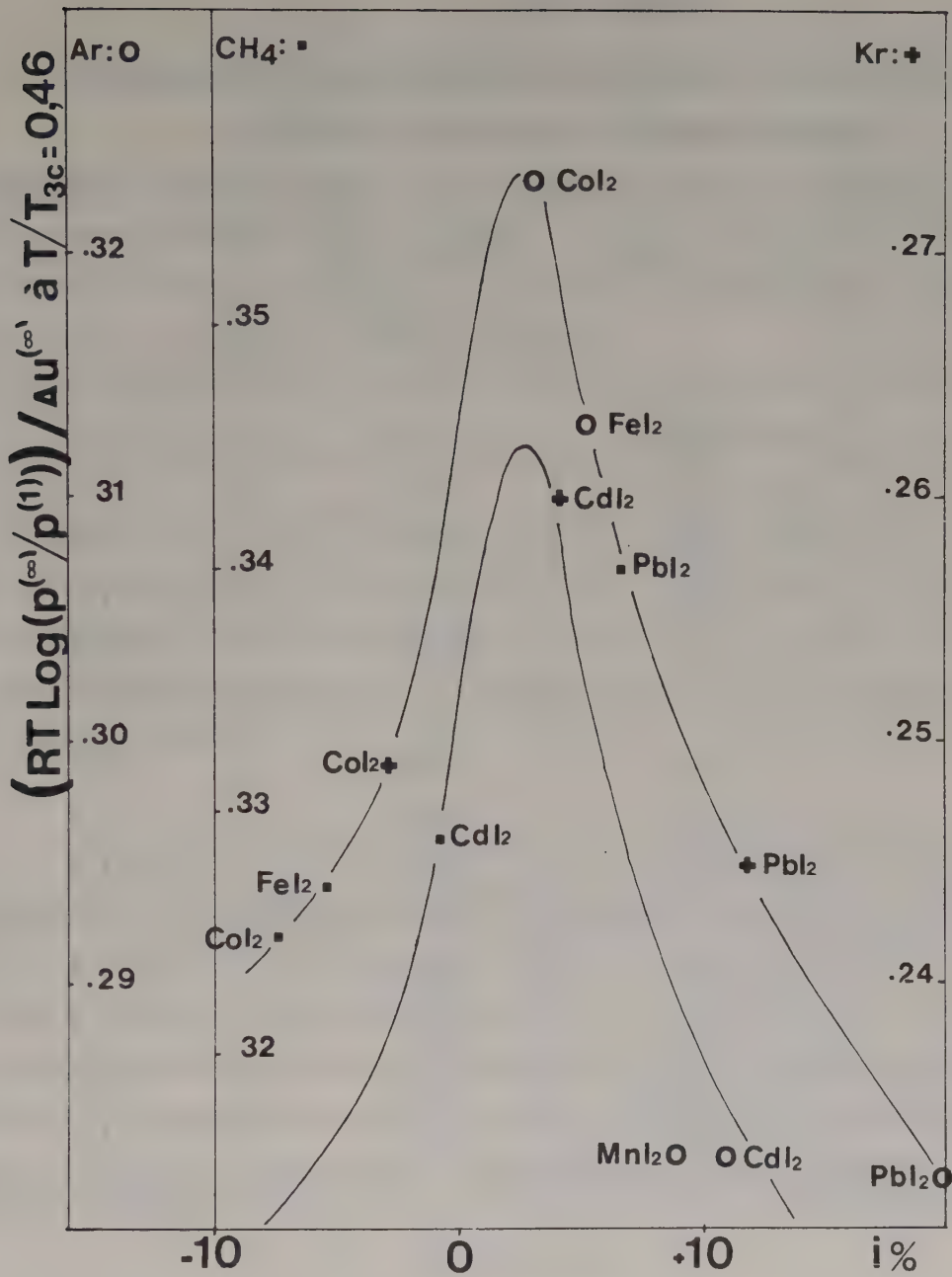


Figure V.4 - Variations de l'énergie libre des premières couches d'argon, de krypton et de méthane adsorbés sur des iodures lamellaires avec l'incompatibilité dimensionnelle.

TABLEAU V.9

Energie libre ramenée à l'énergie de sublimation de l'argon, du krypton et du méthane adsorbés sur des iodures lamellaires

$\Delta_u^{(\infty)}$ J.mol ⁻¹	$\frac{T}{T_{3c}} = 0,46$	$\frac{RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p_{(1)}}}{\Delta_u^{(\infty)}}$	i %
7 951	Ar - Col ₂	0,323	+ 3,1
	Ar - FeI ₂	0,313	+ 5,2
	Ar - MnI ₂	0,283	+ 8,9
	Ar - CdI ₂	0,283	+ 11,0
	Ar - PbI ₂	0,282	+ 19,9
11 300	Kr - Col ₂	0,249	- 2,7
	Kr - CdI ₂	0,260	+ 4,2
	Kr - PbI ₂	0,244	+ 11,8
9 793	CH ₄ - Col ₂	0,325	- 7,3
	CH ₄ - FeI ₂	0,327	- 5,4
	CH ₄ - CdI ₂	0,329	- 0,7
	CH ₄ - PbI ₂	0,340	+ 6,6

On peut penser que cette différence n'est pas modifiée à des températures non nulles car l'énergie potentielle représente toujours une partie importante de l'énergie libre et le résultat expérimental peut être expliqué par cette différence entre les distances d'un cristal bidimensionnel et tridimensionnel à l'équilibre.

Nous avons précédemment estimé quelle est la variation d'énergie libre d'une couche dilatée de 5 % et nous avons trouvé :

$$\frac{\Delta_f^{(1)}}{\Delta_u^{(\infty)}} = 2,7 \% \text{ à } \frac{T}{T_{3c}} = 0,46$$

Nous pouvons, à partir de la figure V.4, calculer quelle est cette variation en faisant la différence entre les énergies libres mesurées à $i = + 3 \%$ qui correspond au maximum et $i = + 8 \%$. Nous savons, en effet, que pour de telles incompatibilités, la couche adsorbée est un plan (111) d'adsorbat solide dilaté de i .

Ceci permet de calculer une variation $\frac{\Delta_f^{(1)}}{\Delta_u^{(\infty)}} = 2 \%$ qui, compte tenu de la méthode de comparaison des couples adsorbat-adsorbant, est en accord raisonnable avec la valeur précédemment citée. On remarquera d'ailleurs que la courbe obtenue expérimentalement s'éloigne rapidement de la forme parabolique autour du maximum. Nous avons signalé plus haut qu'il en est de même en trois dimensions pour une compression de l'adsorbat solide.

Nous avons, au cours de cette discussion, écarté systématiquement les résultats obtenus pour l'adsorption du xénon sur les halogénures lamellaires par LARHER / 1 /. En effet, ces résultats se réduisaient pour l'adsorption en première couche sur les iodures lamellaires à une seule isotherme de Xe sur PbI_2 / 1 / déterminée à $T / T_{3c} = 0,3$. Nous avons déterminé une isotherme de xénon sur CoI_2 (l'iodure dont le désaccord paramétrique est le plus grand vis-à-vis de PbI_2) à la même température réduite afin de vérifier qu'il existe une différence des énergies libres de ces deux couples.

TABLEAU V.10

Comparaison des énergies libres des premières couches de xénon adsorbé sur CoI_2 et PbI_2 ($\Delta_u^{(\infty)} = 15\,900 \text{ J.mol}^{-1}$)

ads. de Xe à $\frac{T}{T_{3c}} = 0,3$ sur	i %	$RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$ J.mol ⁻¹	$\frac{\Delta RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}}{\Delta_u^{(\infty)}}$
CoI_2	- 10	2 348	0,078
PbI_2	+ 3,5	3 578	

L'incompatibilité dimensionnelle du couple xénon-Pbl₂ est telle que son énergie libre doit correspondre à peu près au maximum de la courbe de la figure V.4 alors que le couple xénon-Col₂ qui a une incompatibilité très négative, doit avoir une énergie libre plus faible. L'expérience confirme cette prévision puisqu'on constate que $RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$ est plus grand pour Xe-Pbl₂ que Xe-Col₂. On peut remarquer d'ailleurs que cette différence ramenée à l'énergie de sublimation de l'adsorbat solide est comparable en grandeur mais non en signe à celle entre les couples Ar-Pbl₂ (i = 20 %) et Ar-Col₂ (i = 3 %) calculée à $T / T_{2c} = 0,3$ qui est de 0,084 (il s'agit d'une valeur extrapolée). On voit donc qu'en prenant quelques précautions on retrouve pour le xénon la variation d'énergie libre de la couche adsorbée avec l'incompatibilité que nous avons mises en évidence pour Ar, Kr et CH₄.

V.5 - Energie libre et position des atomes sur la surface

Nous avons montré lors de l'étude de l'entropie que lorsque i est négatif, la couche adsorbée doit avoir une structure complexe où les atomes ne se trouvent pas nécessairement dans les puits de potentiel de la surface. Il est donc intéressant d'estimer l'influence de la position des atomes adsorbés sur la surface sur l'énergie libre. Un calcul très simple consiste à calculer l'énergie potentielle d'un atome d'argon adsorbé sur quelques positions remarquables de la face (111) de l'argon solide. On peut en effet penser que la similitude de forme et de dimension des faces (111) d'adsorbat solide et de clivage de nos adsorbants entraîne une similitude du relief de potentiel de ces surfaces. Nous avons calculé l'énergie potentielle d'un atome d'argon en utilisant un potentiel de LENNARD-JONES 6 - 12 pour trois positions remarquables de la surface : un puits, un col et un sommet en utilisant par ailleurs comme référence d'énergie, l'énergie de sublimation de l'argon solide.

On constate à l'examen du Tableau V.11 que la différence d'énergie d'adsorption ramenée à l'énergie de sublimation de l'adsorbat solide est environ 5 % entre un puits et un col et 20 % entre un puits et un sommet. VAN DONGEN / 15 / a calculé

TABLEAU V.11

Energie potentielle de l'argon adsorbé en divers points de sa face (111)

Ar adsorbé sur	Puits	Col	Sommet
U $J.mol^{-1}$	4 637	4 260	3 088

l'énergie potentielle de l'argon adsorbé sur plusieurs positions remarquables de la face de clivage du bromure de cadmium en utilisant, pour représenter l'énergie d'attraction, la formule de KIRKWOOD-MÜLLER. Il obtient pour un tel calcul des énergies d'adsorption à peu près deux fois plus grandes que la valeur expérimentale ainsi qu'un relief de potentiel environ deux fois plus élevé que celui que nous avons estimé précédemment. Aussi peut-on penser que notre estimation est à peu près correcte.

Il est intéressant de comparer les différences d'énergie puits-col et puits-sommet aux variations de l'énergie libre de la couche adsorbée dues à sa dilatation. Nous avons vu dans le paragraphe V.4 qu'on peut estimer à

$$\frac{T}{T_{3c}} = 0,46 \quad \frac{\Delta_f^{(1)}}{\Delta_u^{(\infty)}} = 0,02$$

pour une dilatation de 5 %.

Cette quantité est faible si on la compare à la différence relative d'énergie potentielle d'un atome d'argon adsorbé dans un puits et sur un sommet et implique que les sommets des anions sont des positions inoccupables pour l'adsorbat. Au contraire, ce chiffre est comparable à la différence d'énergie potentielle entre un puits et un col et ceci suggère que pour $i < 0$ les atomes d'adsorbat peuvent dans une certaine mesure sortir des puits de potentiel pour choisir des sites un peu moins favorables en énergie d'interaction adsorbat-adsorbant tels que les régions comprises entre les puits et les cols. Une telle argumentation entraîne qu'il existera toujours une relation entre la structure

de la couche adsorbée et le substrat à cause des sommets qui, parce qu'ils ne peuvent être occupés par l'adsorbat, induiront un ordre dans la couche adsorbée.

V.6 - Energie d'interaction adsorbat-adsorbant

Nous avons, dans les paragraphes précédents, souligné la difficulté que l'on a à séparer les contributions adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant à l'énergie libre.

La grandeur $RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$ ne représente l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant que d'une manière approchée puisqu'elle contient aussi l'écart à l'énergie libre d'une couche compacte d'adsorbat solide qui varie avec la température. Malgré cette difficulté NARDON / 3 /, puis NARDON et LARHER / 13 / avaient remarqué en utilisant cette grandeur le comportement particulier de CaI_2 qui attire beaucoup moins les adsorbats que les autres iodures lamellaires pour lesquels les différences d'énergie libre sont comparativement faibles entre elles. Ces auteurs ont expliqué cette singularité par la différence de caractère ionique de CaI_2 et des autres iodures. Il suffit pour s'en rendre compte de regarder le Tableau V.12 où nous avons porté l'électronégativité des cations qui nous intéressent. Nous avons choisi l'échelle d'électronégativité de ALLRED / 17 / car elle est basée sur les données thermochimiques des halogénures correspondants pour les corps qui nous intéressent (Cette échelle est plus récente que celles de PAULING / 18 /, HAISSINSKI / 14 / et HUGGINS / 19 /).

TABLEAU V.12

Echelle d'électronégativité de ALLRED / 17 /

Ca^{++}	Mg^{++}	Mn^{++}	Cd^{++}	Pb^{++}	Fe^{++}	Co^{++}	Ni^{++}	Fe^{+++}
1,00	1,31	1,55	1,69	1,87	1,83	1,88	1,91	1,96

On remarquera que le Tableau V.12 est en accord avec le plus faible pouvoir attracteur de MnI_2 et CdI_2 que PbI_2 , FeI_2 et CoI_2 que nous signalions dans le para-

graphe V.4. Un autre cas révélateur est la comparaison de l'adsorption de l'argon sur MgBr_2 et MnBr_2 ; ces deux sels ont en effet à peu près le même paramètre cristallin mais alors que $RT \log \frac{P(\infty)}{P(1)} = 2410 \text{ J.mol}^{-1}$ pour le couple argon- MnBr_2 , cette quantité n'est plus que 2087 J.mol^{-1} pour le couple argon- MgBr_2 . Cette dernière observation est en accord avec la différence d'électronégativité de Mg^{++} et Mn^{++} . L'ensemble de ces résultats semble donner aux interactions adsorbat-cation un rôle négligeable. Afin de le vérifier nous avons étudié l'adsorption du krypton sur FeCl_3 et nous l'avons comparé à celle du krypton sur FeCl_2 déterminée par LARHER / 1 , 2 /. En effet, FeCl_3 est un halogénure lamellaire dont la face de clivage est un arrangement triangulaire d'anions et dont le paramètre cristallin est proche de celui de FeCl_2 ($a_{\text{FeCl}_2} = 3,58 \text{ \AA}$ et $a_{\text{FeCl}_3} = 3,50 \text{ \AA}$). Seule la densité des cations est inférieure dans les couches sous-jacentes. On voit sur la figure V.5 que FeCl_3 attire sensiblement plus le krypton que FeCl_2 , la différence d'énergie libre est en effet égale à 230 J.mol^{-1} . Ceci signifie que l'électronégativité du cation est encore ici le facteur prédominant alors que la densité de cation dans FeCl_3 est notablement plus faible que dans FeCl_2 . Ainsi, du point de vue de l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant, le rôle du cation n'intervient que dans le caractère ionique de la liaison métal halogène.

Afin de déterminer l'influence de l'anion sur l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant, nous avons dans le Tableau V.13 comparé deux à deux des couples adsorbat-halogénure lamellaire dont l'incompatibilité est voisine. Cette méthode est justifiée par le résultat qui montre que les différences observées sont en général faibles et comparables aux variations d'énergie libre dues à la dilatation de la couche adsorbée. LARHER / 1 , 2 / puis NARDON / 3 / avaient, à partir de leurs résultats, déduit que les chlorures attirent moins que les bromures et les iodures. Cette remarque doit être vraie si l'on compare des sels qui ne se distinguent que par leurs anions, mais comme les différences sont très faibles, il y a probablement des chlorures qui attirent plus que des bromures et des bromures plus que des iodures.

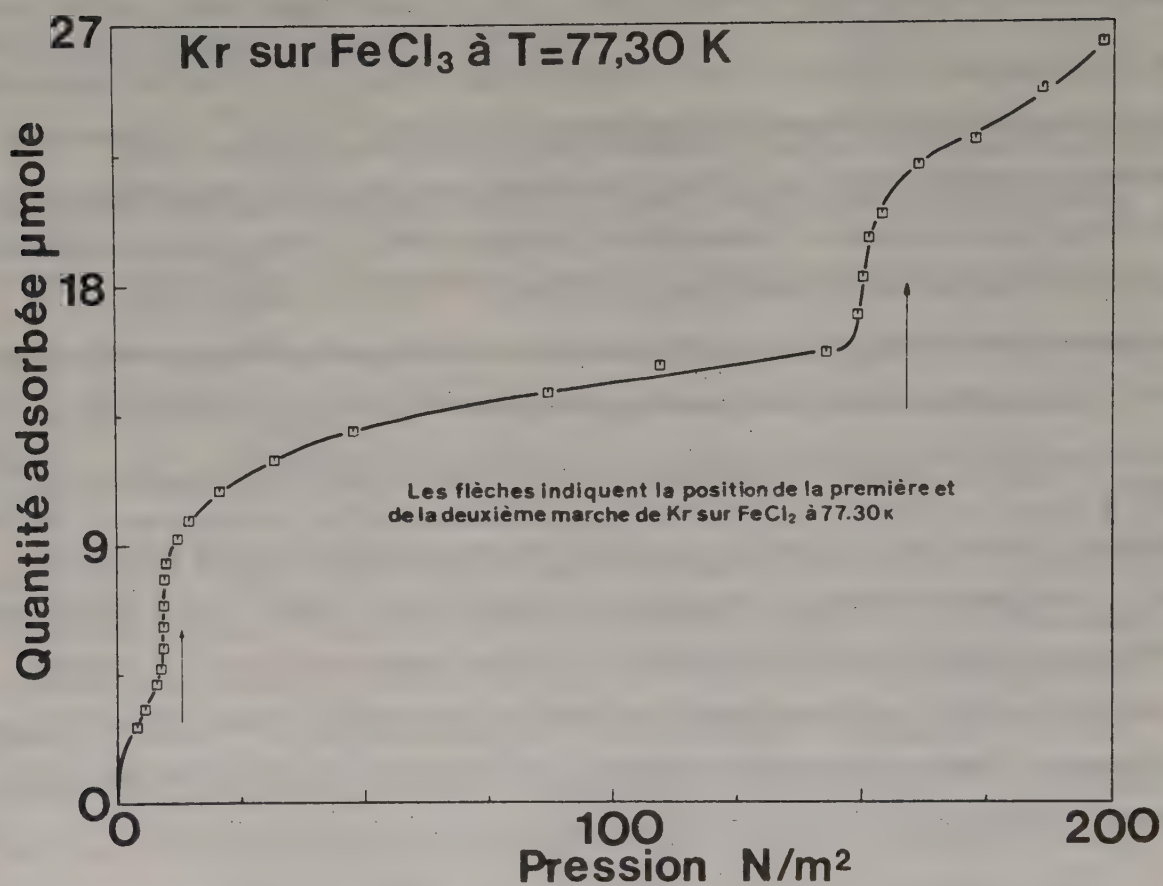


Figure V.5 - Adsorption du krypton sur FeCl_3 comparée à celle du krypton sur FeCl_2 (LARHER / 1 , 2 /).

TABLEAU V.13

Comparaison des énergies d'interaction adsorbat-adsorbant (la plupart des résultats qui concernent l'adsorption du krypton, du méthane et du xénon, viennent de 1, 3, 15, 20)

y = , z =	Δi %	$\left[\left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} \right]_{x-y} - \left[RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} \right]_{x-z} \right] / \left[\frac{1}{2} \Delta u^{(\infty)} + RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} \right]$			
		X = Ar	Kr	CH ₄	Xe
PbI ₂ , CaI ₂	+ 1,9	0,12	0,11	0,11	0,11
CoI ₂ , CdBr ₂	- 0,6	0	0,02	0,03	0,04
NiCl ₂ , FeCl ₂	- 1,1	0,01	0,03	0,04	0,04
CdCl ₂ , MgBr ₂	+ 0,7	0,04	0,04		0,02
NiBr ₂ , FeCl ₂	+ 1,9	0,06		0,07	0,08

L'estimation théorique de l'énergie d'adsorption pose d'emblée le problème de la connaissance du caractère ionique des halogénures lamellaires et des grandeurs (polarisabilité, potentiel d'ionisation, etc...) que l'on doit utiliser pour faire un tel calcul. La connaissance des électronégativités des cations et des anions permet d'emblée de conclure qu'on ne se trouve ni dans un cas strictement ionique ni strictement covalent. LARHER / 1 /, NARDON / 3 / et VAN DONGEN / 15 / ont calculé des énergies d'interaction adsorbat-adsorbant en utilisant soit la formule de LONDON soit celle de KIRKWOOD MÜLLER dans le cas d'un cristal ionique. Ils obtiennent une énergie trop faible avec la formule de LONDON et trop forte avec celle de KIRKWOOD MÜLLER. D'ailleurs plus grave est le fait que les différences qu'ils obtiennent entre chlorure, bromure et iodure sont trop grandes. On sait en effet que les chlorures sont plus ioniques que les bromures et les iodures et ceci signifie qu'un calcul où l'on saurait tenir compte du caractère ionique des sels augmenterait encore ces différences. Devant le peu de succès des formules déjà citées, LARHER / 1 / puis NARDON / 3 / avaient pensé

plus simple l'utilisation de formules empiriques de la forme :

$$\Delta u_{\perp}^{(1)} = \sqrt{\Delta u_{\perp}^{(\infty)} \Delta u_{\perp}^{(s)}}$$

où

$\Delta u_{\perp}^{(1)}$ est l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant,

$$\Delta u_{\perp}^{(\infty)} = \frac{1}{2} \Delta u^{(\infty)},$$

$\Delta u_{\perp}^{(s)}$ une énergie relative à l'adsorbant.

Afin de tester cette relation, ces auteurs ont comparé l'adsorption de l'argon, du krypton, du xénon et du méthane sur NiCl_2 et CdCl_2 et ont observé une bonne corrélation entre la formule et les énergies d'adsorption. Malheureusement, nous avons souligné dans le paragraphe V.4 que les variations d'énergie libre dues à la dilatation de la couche entraîneraient des variations non négligeables de son énergie libre qui représente en première approximation l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant. Aussi la comparaison des couples adsorbat- CdCl_2 qui n'ont pas la même incompatibilité dimensionnelle est problématique. Une méthode moins hasardeuse consiste à comparer l'énergie des couples adsorbat-adsorbant équivalents du point de vue des interactions adsorbat-adsorbat et pris à la même incompatibilité dimensionnelle. Quoique ceci semble à priori difficile, nous avons vu dans le paragraphe V.4 que l'on pouvait en première approximation considérer que CoI_2 , FeI_2 et PbI_2 avaient à peu près le même pouvoir attracteur, ce qui a été confirmé par ailleurs en considérant le caractère ionique de ces sels. On peut alors, en utilisant la figure V.4, déduire l'énergie libre adsorbat-iodure lamellaire (Co, Fe, Pb) au voisinage du maximum $i = 3\%$. La méthode est d'autant meilleure que l'approximation $\Delta f_{\perp}^{(1)} = RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$ dont nous avons parlé dans le paragraphe V.2 est dans ce cas permise puisque la couche adsorbée n'est pas très dilatée.

On constate alors en regardant le Tableau V.14 que, alors que $RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$ décroissait de l'argon au xénon pour l'adsorption sur CdCl_2 , il croît pour l'adsorption sur les iodures à $i = +3\%$ (et à fortiori pour l'adsorption sur PbI_2 , d'ailleurs). Ceci montre de manière claire qu'on ne peut pas rendre compte des énergies d'interaction

TABLEAU V.14

Comparaison des énergies d'interaction adsorbat- CdCl_2 et adsorbat-iodure lamellaire (Co, Fe, Pb) à $i = + 3 \%$

Adsorption de	$\Delta_u^{(\infty)}$ J.mol^{-1}	$RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} \quad \text{J.mol}^{-1}$	
		sur CdCl_2	sur iodure à $i = + 3 \%$
Ar	7 950	2 330	2 568
CH_4	9 793	2 482	3 486
Kr	11 300	2 118	3 085
$\text{Xe}^{(+)}$	15 900	1 347	3 578

d'après la
figure V.4

(+) Nous avons utilisé la valeur $RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$ du couple Xe-PbI_2 ($i = +3,5 \%$) déterminée par LARHER / 1 /.

adsorbat-adsorbant avec une formule aussi simple que :

$$\Delta_{u\perp}^{(1)} = \sqrt{\Delta_{u\perp}^{(\infty)} \Delta_{u\perp}^{(s)}}$$

puisque celle-ci ne rend même pas compte du sens de variation de l'énergie d'adsorption lorsqu'on change d'adsorbat.

Nous avons montré que la détermination de l'énergie d'adsorption à partir de formules théoriques ou empiriques n'est pas simple. On peut d'ailleurs constater à l'examen du Tableau V.14 que l'énergie d'adsorption du méthane se singularise déjà vis-à-vis de celle des gaz rares et une étude de l'adsorption de CF_4 sur PbI_2 que l'on voit sur la figure V.6 révèle que l'énergie d'adsorption en première couche de CF_4 est beaucoup plus faible que celle du xénon sur le même adsorbant. Par contre, nos mesures

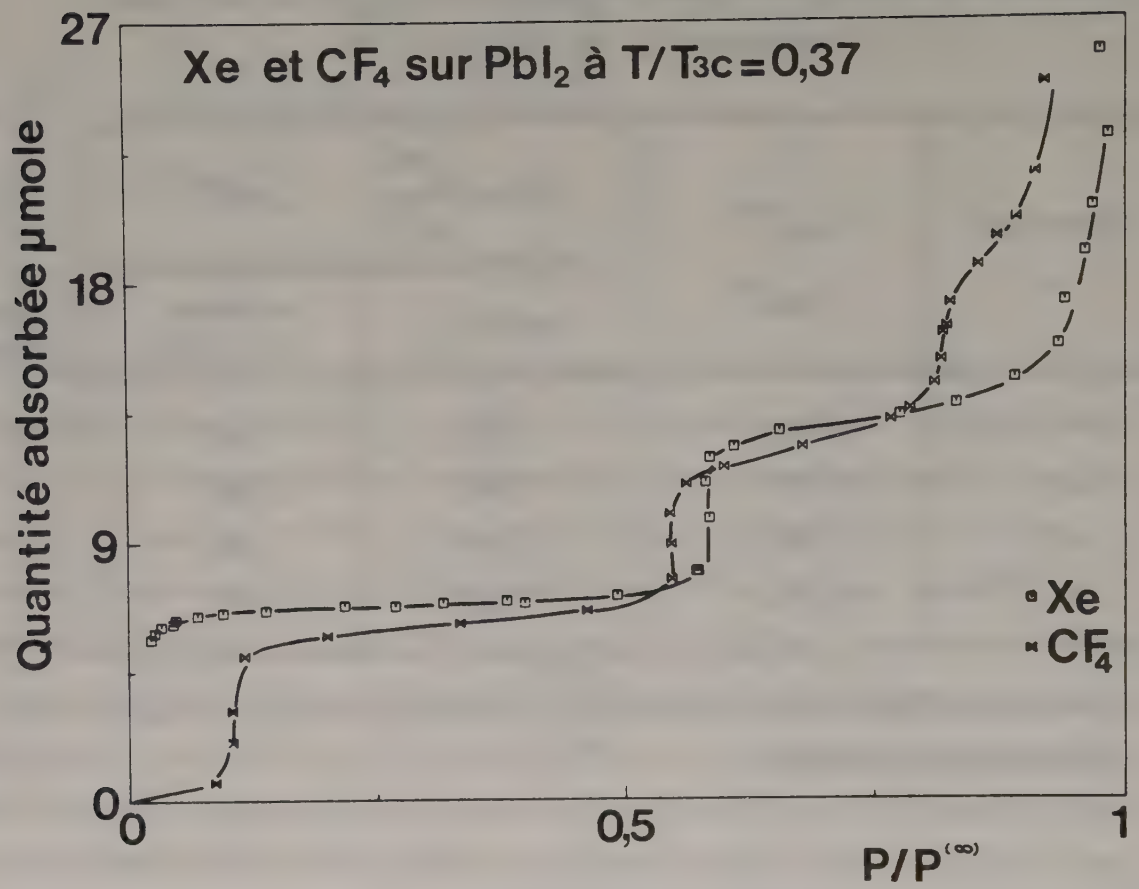


Figure V.6 - Adsorption comparée de Xe et CF₄ sur Pbl₂.

confirment l'hypothèse émise par NARDON / 3 / et reprise par NARDON et LARHER / 13 / qui relie la force d'adsorption à l'intérieur d'une même famille d'halogénures au caractère ionique de l'adsorbant, la contribution à l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant du cation étant par ailleurs négligeable.

BIBLIOGRAPHIQUE DU CHAPITRE V

- 1 - LARHER Y.
Thèse, Orsay, 1970.
Rapport CEA - R 4089 (1971).
- 2 - LARHER Y.
J. Coll. Int. Sci., 37, 836 (1971).
- 3 - NARDON Y.
Thèse, Nancy, 1972.
Note CEA - N 1574 (1974).
- 4 - THOMY A.
Thèse, Nancy, 1968.
- 5 - THOMY A., et DUVAL X.
J. Chim. Phys., 67, 1101 (1970).
- 6 - LARHER Y.
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 70, 320 (1974).
- 7 - ANDERSON M.S. et SWENSON C.A.
à paraître dans J. Phys. Chem. of Solids.

- 8 - YU YAO Y.F.
J. Phys. Chem., 69, 2473 (1965).

- 9 - ROSS S. et HINCEN J.J.
Clean Surfaces : Their preparation, characterization, interfacial study,
1970, 115-132.

- 10 - TAKAISHI T. et MOHRI M.
J. Chem. Soc. Far. Trans. I, 68, 1921 (1972).

- 11 - FISHER B.B. et MAC MILLAN W.G.
J. Chem. Phys., 28, 549 (1958).

- 12 - LARHER Y.
Physica, 42, 455 (1963).

- 13 - NARDON Y. et LARHER Y.
Le Vide, 167, 209 (1974).

- 14 - HAÏSSINSKI M.
J. Chim. Phys., 1946, 1, p. 7.

- 15 - VAN DONGEN R.H.
Thèse, Delft, 1972.

- 16 - ENAULT A.
Thèse, Nancy (1975), à paraître.

- 17 - ALLRED A.L.
J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 215 (1961).

- 18 - PAULING L.
The nature of the chemical bond,
Cornell University Press, 1960.
- 19 - HUGGINS M.L.
J. Amer. Chem. Soc., 75, 4123 (1953).
- 20 - ENAULT A.
Résultats non publiés.

CHAPITRE VI

DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ; FORMATION DES COUCHES DENSES AU-DELA DE LA PREMIERE

VI.1 - Introduction

La formation des couches au-delà de la première au cours de condensations bidimensionnelles a été moins discutée par les auteurs qui, par ailleurs, se sont intéressés en détail à l'étude de la première couche adsorbée / 1 - 4 /.

En nous limitant au cas de l'adsorption de gaz simples (Ar, Kr, Xe et CH₄) on peut d'emblée séparer plusieurs cas typiques :

- l'adsorption sur des réseaux carrés (NaCl , NaBr , LiF , etc...) n'a permis l'observation que d'une seule marche .
- l'adsorption sur les réseaux triangulaires permet d'observer la formation d'un nombre de couches qui varie de 1 à 4 / 1 - 3 , 9 , 10 /.
- l'adsorption sur le graphite permet l'observation de 4 ou 5 marches / 4 /.

On constate donc que la formation de couches successives d'adsorbat sur un adsorbant présente au plan expérimental des formes très variées. Quels sont les facteurs qui régissent cette croissance ? Nous avons vu dans le Chapitre V que l'étude des grandeurs thermodynamiques de la couche adsorbée peut nous aider à répondre à cette question,

mais, au contraire de la première couche où nous savions faire de l'adsorption sur un réseau triangulaire d'adsorbant bien défini, nous ne connaissons pas à priori la structure de la première couche adsorbée au moment de la formation de la deuxième ; celle-ci a pu en effet changer entre le moment de la condensation bidimensionnelle de la première couche et celui de la formation de la deuxième couche. C'est donc d'abord à cette question que nous devons répondre avant d'aborder le problème de la croissance des couches au-delà de la première.

VI.2 - Structure de la première couche adsorbée au-delà de la première marche

L'observation de la marche d'une isotherme révèle que l'on peut mettre en évidence plusieurs points caractéristiques sur celle-ci. Tout d'abord un point A qui correspond à la fin de la partie verticale de l'isotherme. On observe, en général, que la quantité adsorbée continue à croître de manière assez rapide au-delà du point A. Jusqu'à un point B qui est le départ d'une partie linéaire de l'isotherme. Nous avons représenté sur la figure VI.1 les points A_1 , B_1 , A_2 et B_2 relatifs aux premières et deuxièmes couches d'argon adsorbées sur CdBr_2 . On conçoit que la discussion de telles quantités nécessite de travailler avec des échantillons de très bonne qualité, c'est-à-dire limités essentiellement par des faces de clivage chimiquement propres et à des températures suffisamment basses afin que les couches denses dont nous discutons ne soient pas trop lacunaires. Ces conditions étaient réalisées de manière très satisfaisante par LARHER / 1, 2 / qui a étudié l'adsorption du krypton et du xénon sur NiCl_2 , FeCl_2 , CdCl_2 , CdBr_2 et PbI_2 . Cet auteur a montré que le rapport des quantités adsorbées au point B de krypton et de xénon est à peu près le même que celui que l'on obtient en comparant deux couches compactes de krypton et de xénon et que le rapport $\frac{B_1 - A_1}{A_1}$ est comparable à la dilatation que l'on peut déduire de l'entropie de la couche adsorbée. Ces observations indiquent donc clairement que au point B, la structure de la première couche adsorbée est dans tous les cas relativement compacte. Un dernier point remarqué par LARHER est que la densité d'adsorbat au point B est d'autant plus forte que l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant est plus importante vis-à-vis de l'énergie de sublimation de l'adsorbat solide. Ainsi la comparaison des densités au point B_1 d'argon,

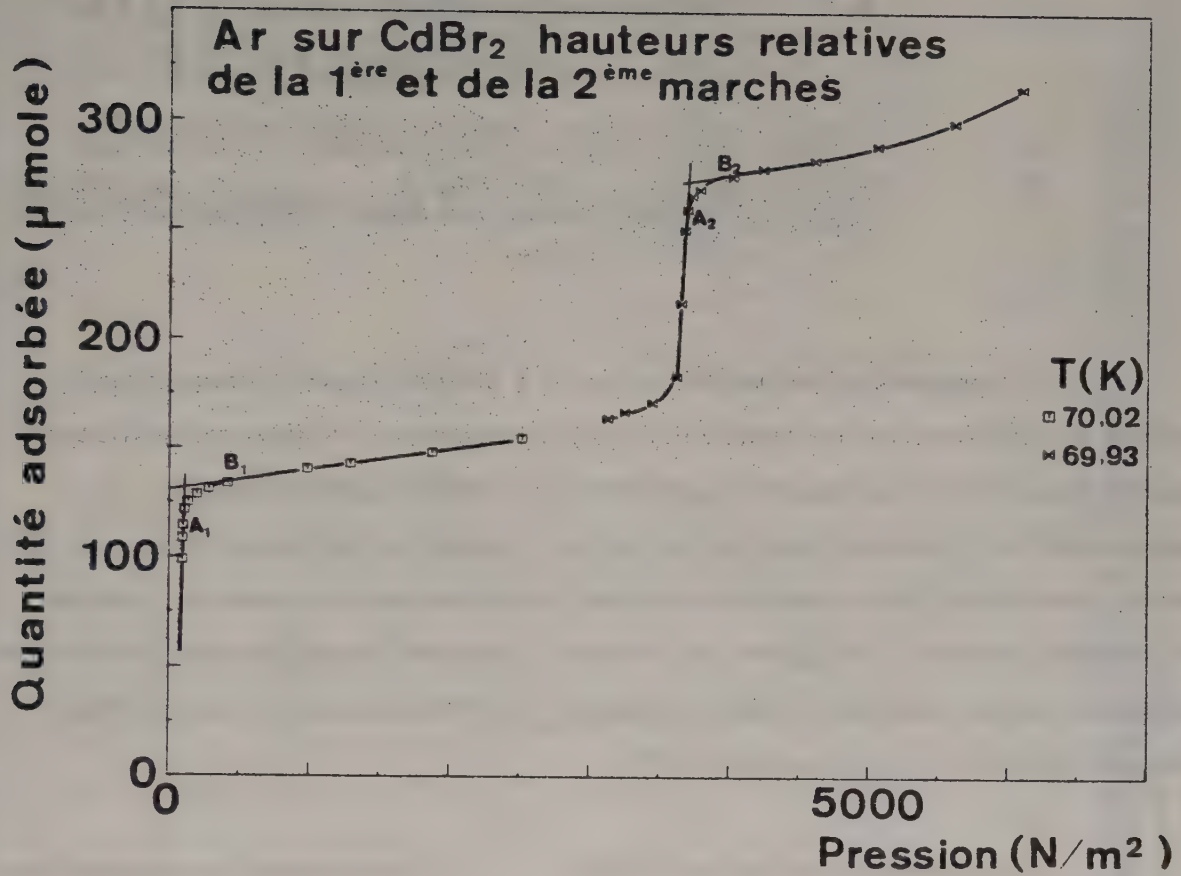


Figure VI.1

de krypton et de xénon adsorbées sur NiCl_2 à celles des faces (111) d'adsorbat solide lui a permis de déduire :

$$\frac{B_1(\text{Ar} - \text{NiCl}_2) / B_1(\text{Kr} - \text{NiCl}_2)}{n_o(\text{Ar}) / n_o(\text{Kr})} = 1,08$$

et

$$\frac{B_1(\text{Kr} - \text{NiCl}_2) / B_1(\text{Xe} - \text{NiCl}_2)}{n_o(\text{Kr}) / n_o(\text{Xe})} = 1,04$$

La comparaison des densités au point B d'argon adsorbé fortement sur le graphite et faiblement sur une couche de xénon préadsorbé sur le même échantillon de graphite (figure VI.2), un résultat expérimental dû à PRENZLOW et HALSEY / 5 /, semble confirmer ce dernier point de vue quoiqu'on puisse ici également invoquer la différence considérable de morphologie entre une couche compacte de xénon et une face de clivage du graphite. Elle montre par ailleurs le caractère très approximatif de la compacité des couches adsorbées au point B puisque la différence relative des quantités adsorbées est dans ce cas de quelques 16 %.

La plupart des résultats de LARHER / 1, 2 / concernaient des couples dont l'incompatibilité dimensionnelle est négative. Seul le couple Kr-PbI_2 avait un i positif. Nous avons étudié à la même température réduite $T/T_{3c} = 0,37$ l'adsorption de l'argon ($i = +20\%$), du krypton ($i = +12\%$), du xénon ($i = +3,5\%$) et du méthane ($i = +6,6\%$) sur un même échantillon de PbI_2 afin de comparer les différentes quantités adsorbées au point B. On constate à l'examen de la figure VI.3 que, là encore, on adsorbe plus d'argon que de krypton et de xénon. On constate également qu'on adsorbe à peu près autant de krypton que de méthane alors que leurs diamètres Van der Waals diffèrent de près de 5 %. Ceci suggère à nouveau qu'il existe une influence de l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant sur la quantité adsorbée au point B.

Les conclusions auxquelles est arrivé LARHER, semblent indiquer que au-delà du point B, la structure de la première couche adsorbée varie peu, on y observe, d'ail-

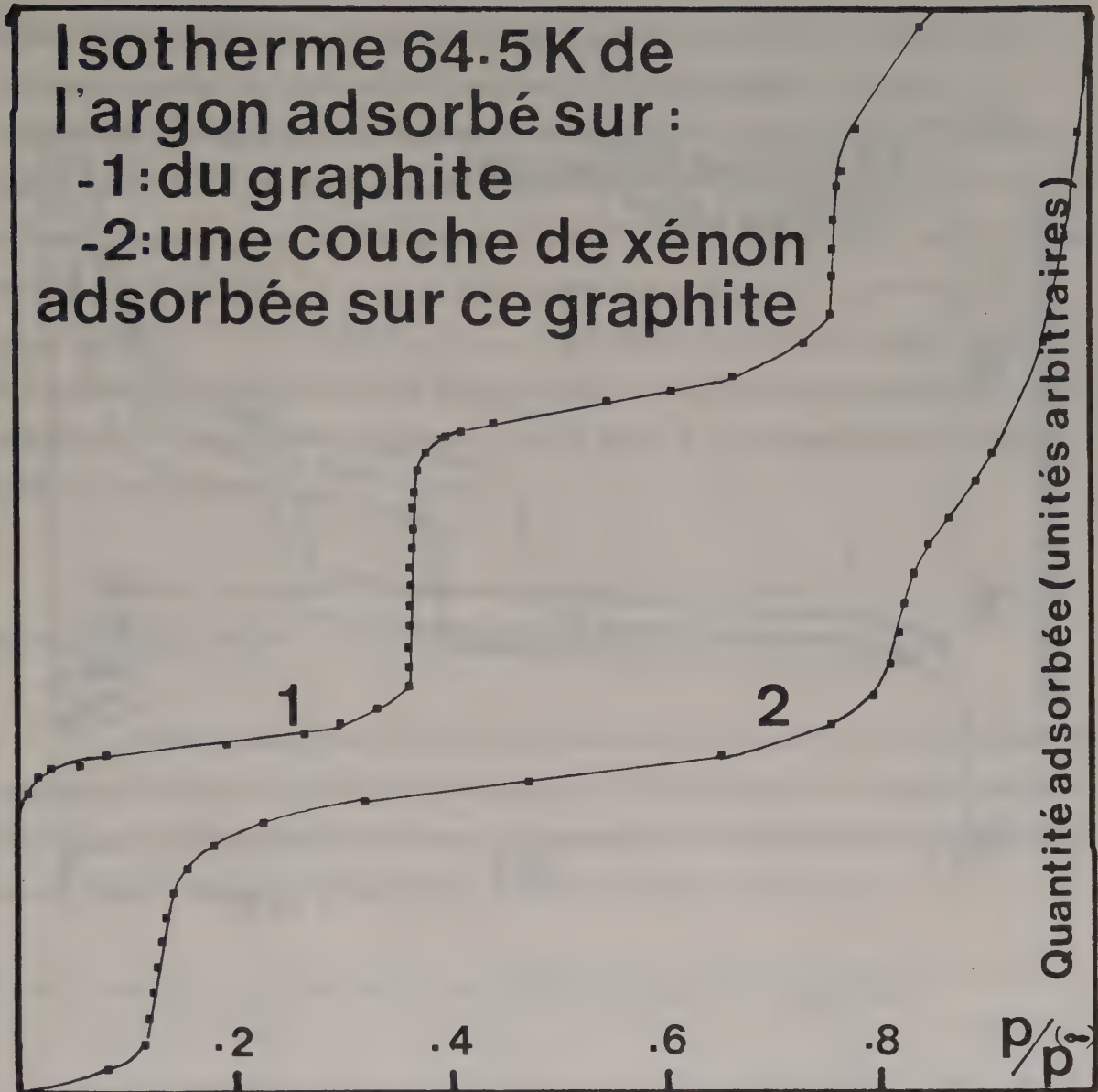


Figure VI.2 - Comparaison des hauteurs des marches d'argon adsorbé sur le graphite et sur le xénon préadsorbé sur ce graphite (résultat dû à PRENZLOW et HALSEY / 5 /).

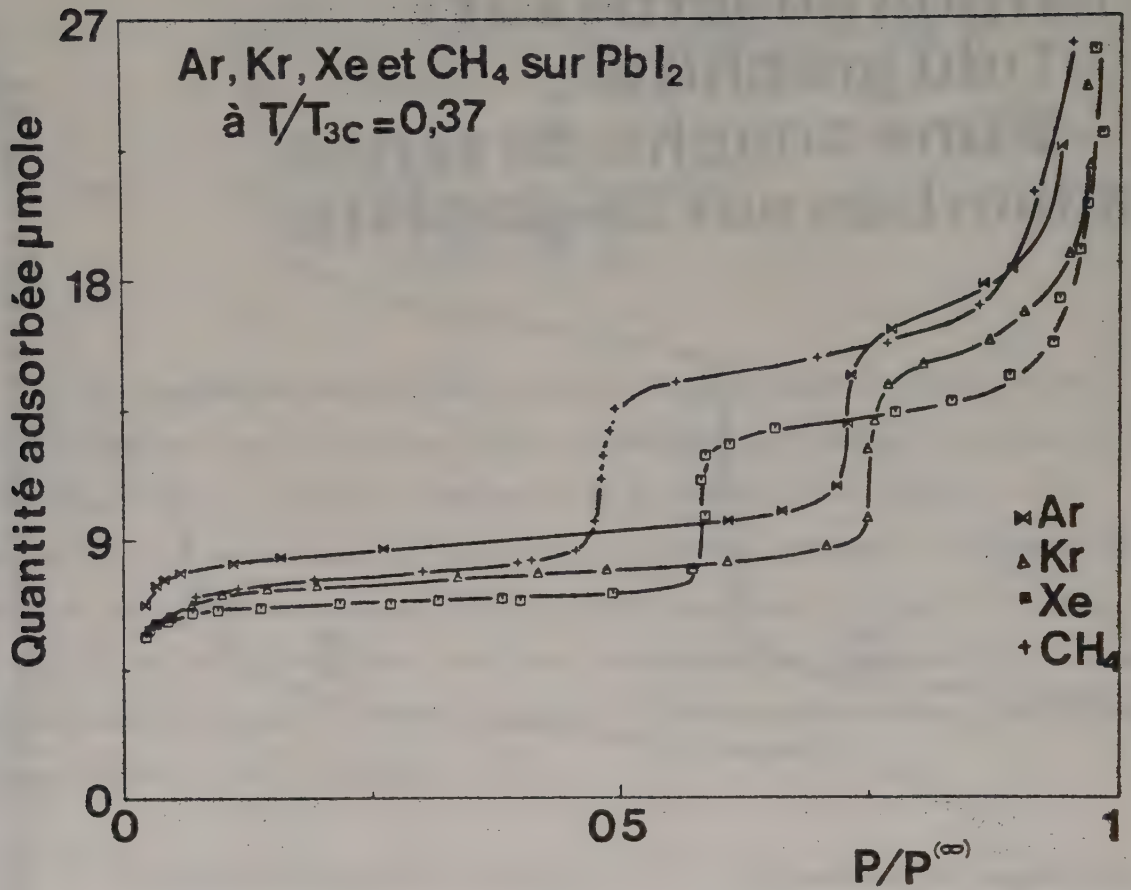


Figure VI.3 - Comparaison des hauteurs des marches d'argon, de krypton, de xénon et de méthane adsorbés sur PbI₂.

leurs, une partie linéaire qui correspond plutôt à la formation d'un gaz bidimensionnel en deuxième couche qu'à une compression de la première couche. Un autre argument consiste à comparer les hauteurs des première et deuxième marches au point B. En excluant des résultats de LARHER les cas où la deuxième marche se forme à une pression relative $p^{(2)} / p^{(\infty)} > 0,8$ au-delà de laquelle la condensation intergranulaire risque de fausser la mesure des quantités adsorbées sur la face de clivage, ainsi que l'ont observé LARHER et HARANGER / 7 / en étudiant la deuxième marche du krypton adsorbé sur CaI_2 , on trouve $1,9 < \frac{B_2}{B_1} < 2,2$, une quantité qui, si on tient compte d'une part de l'existence de faces latérales et d'autre part d'un peu de condensation intergranulaire, est suffisamment proche de 2 pour penser que le point B_n correspond effectivement à la fin de la formation de la $n^{\text{ième}}$ couche.

Nous pouvons encore citer comme exemple le rapport $\frac{B_2}{B_1}$ de l'argon adsorbé sur CdBr_2 (figure VI.1) qui est égal à 2,03.

Ainsi, l'étude des quantités adsorbées au voisinage de la fin de la condensation bidimensionnelle révèle que la deuxième couche se formera sur un substrat relativement compact. Néanmoins, la structure de la première couche au point B est difficile à prévoir puisqu'elle semble dépendre des interactions adsorbat-adsorbant.

VI.3 - Entropie et structure des couches adsorbées au-delà de la première

Nous avons vu dans le Chapitre V que l'entropie d'une couche peut, dans certains cas simples, être reliée à sa dilatation. L'entropie que l'on mesure pour les couches au-delà de la première doit être regardée avec plus de précautions. En effet, LARHER / 1 / a montré que cette grandeur ne représente l'entropie de la $n^{\text{ième}}$ couche que si la formation de celle-ci ne perturbe pas les couches sous-jacentes.

Il est tout d'abord intéressant de regarder quelle est l'entropie des couches formées pour un couple adsorbat-adsorbant dont l'incompatibilité dimensionnelle est nulle. On peut en effet supposer que pour un tel couple la première couche formée au

cours de la condensation bidimensionnelle qui est en coïncidence avec les puits de potentiel de la surface ($\text{Ar}-\text{CdCl}_2$) sera inchangée lorsqu'on élèvera la pression et que les couches formées au-delà de la première auront la même structure que la face (111) de l'adsorbat solide. Une étude très complète du couple $\text{Ar}-\text{CdCl}_2$ ($i = 0$) a été récemment faite par LARHER / 6 /. Nous avons porté dans le Tableau VI.1 les grandeurs thermodynamiques des deuxième, troisième et quatrième couches qu'il a mesurées.

TABLEAU VI.1

Grandeurs thermodynamiques des deuxième, troisième et quatrième couches d'argon adsorbé sur CdCl_2 (résultat dû à LARHER / 6 /)

Numéro de la couche	$RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$ J.mol^{-1}	$s^{(n)} - s^{(\infty)}$ $\text{J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$
2	413,0	+ 0,21
3	120,5	- 0,04
4	45,6	- 0,33

On constate que les entropies des $n^{\text{ièmes}}$ couches sont dès la deuxième sensiblement égales à celle de l'adsorbat solide. La différence relative est en effet toujours inférieure à 1 %. Ceci signifie que la contribution des interactions adsorbat-adsorbant à l'entropie devient négligeable dès la deuxième couche et, par ailleurs, nous avons grâce à ces mesures une confirmation éclatante de la validité de la méthode d'analyse des résultats expérimentaux préconisée par LARHER / 1 /. On peut penser que dans ce cas très simple la croissance cristalline des couches d'argon est infinie mais limitée expérimentalement par la condensation intergranulaire qui crée des phénomènes d'hystérèse au voisinage de la pression de sublimation de l'adsorbat solide.

Nous avons étudié la formation des couches au-delà de la première pour 6 couples Ar-halogénure lamellaire dont l'incompatibilité s'échelonne entre - 7 et + 20 %.

On conçoit que ceci constitue une information expérimentale assez limitée, aussi nous discuterons simultanément les entropies des deuxième, troisième et quatrième couches de krypton et de méthane adsorbés sur des halogénures lamellaires dont la plupart ont été déterminé par LARHER / 1 / et NARDON / 3 /. Nous avons porté ces valeurs dans le Tableau V.2 et en fonction de l'incompatibilité dimensionnelle sur la figure VI.4. Cette dernière, malgré une dispersion assez importante des points expérimentaux, suggère quelques commentaires.

Tout d'abord les variations d'entropie que l'on observe sont moins grandes que pour la première couche adsorbée. En effet, l'écart maximum pour la première couche est de $20 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ contre 10 pour la deuxième, 7,5 pour la troisième et 2 pour la quatrième. En admettant qu'en première approximation il existe une relation entre l'entropie d'une couche adsorbée et sa dilatation, on retrouve qualitativement l'effet de la compression de la première couche adsorbée au-delà de la première marche qui permettra aux atomes de la deuxième couche de trouver un substrat plus favorable pour la formation d'une couche dense, mais aussi on constate que les variations d'entropie des deuxième et troisième couches sont loin d'être négligeables. Un examen attentif de la figure VI.4 révèle que le comportement entropique de couches adsorbées au-delà de la première est très différent selon que i est positif ou négatif :

- Lorsque i est positif, le nombre de marches diminue avec l'incompatibilité dimensionnelle. Ainsi, on observe 4 marches pour le couple $\text{Ar}-\text{CdCl}_2$ qui correspond à une incompatibilité nulle, 3 pour les couples $\text{Ar}-\text{CdBr}_2$ ($i = + 3,8 \%$) et CH_4-PbI_2 ($i = + 6,6 \%$) et au-delà de $i = + 7 \%$ seulement deux marches. On constate par ailleurs que les entropies des troisièmes couches sont du même ordre de grandeurs que celles des deuxièmes. Ceci suggère que dès la deuxième marche et donc très probablement dès la fin de la formation de la première couche qui correspond au point B_1 , la structure des couches variera peu. Enfin, on constate que les incompatibilités positives correspondent aux plus fortes variations d'entropie et aussi à la plus forte disparité des points expérimentaux. Nous avons montré dans le paragraphe VI.2 que la structure de la première couche au point B devait être relativement compacte et influencée par l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant. Nous avons vu également dans le paragraphe V.5 que le sommet des anions de la surface étaient des positions inoccupables par l'atome adsorbé.

TABLEAU VI.2

Entropies des deuxième, troisième et quatrième couches d'argon, de krypton, de méthane et de xénon adsorbés sur des halogénures lamellaires

Couple	i %	$s^{(n)} \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$			Références
		n = 2	n = 3	n = 4	
Ar - NiCl ₂	- 6,8	2,35			ce travail
Ar - FeCl ₂	- 5,8	2,8	- 0,3 ?		
Ar - MgBr ₂	- 0,8	1,0	0,07		
Ar - CdBr ₂	+ 3,8	2,8	4,8		
Ar - MnI ₂	+ 8,9	6,1			
Ar - PbI ₂	+ 19,9	10,35			
Kr - NiCl ₂	- 13,0	1,4	- 0,7		LARHER / 1 /
Kr - CoCl ₂	- 13,0	2,1			"
Kr - FeCl ₂	- 12,0	1,7	- 0,8		"
Kr - CdCl ₂	- 5,5	4,0			"
Kr - CdBr ₂	- 2,1	2,8	1,3		"
Kr - CaI ₂	+ 10,0	7,95			LARHER et al. / 7 /
Kr - PbI ₂	+ 11,8	5,1			ENAUULT / 8 /
CH ₄ - FeCl ₂	- 16,1	6,5	2,8	1,25	NARDON / 3 /
CH ₄ - CdCl ₂	- 10,0	3,6	3,3		"
CH ₄ - CdBr ₂ (+)	- 6,7	4,1	5,4	2,0	"
CH ₄ - PbI ₂	+ 6,6	8,8	7,4		"
Xe - CaI ₂	+ 0,4	+ 0,08			ce travail

(+) Valeurs recalculées en excluant les isothermes dont la température a été mesurée avec un thermomètre à tension de vapeur d'azote. Une analyse des résultats expérimentaux a en effet révélé un mauvais accord entre ces points et ceux déterminés avec un thermomètre à argon ou à oxygène.

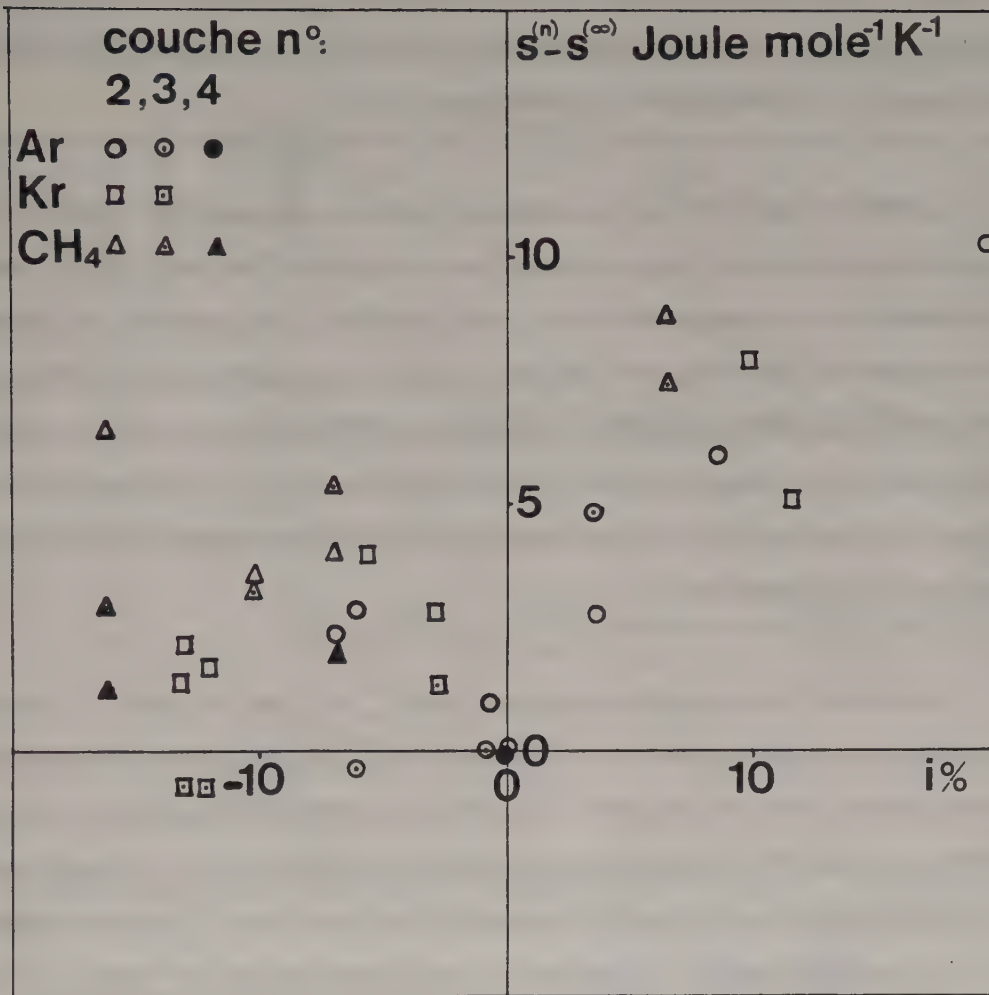


Figure VI.4 - Entropies des deuxième, troisième et quatrième couches d'argon, de krypton et de méthane adsorbés sur des halogénures lamellaires en fonction de l'incompatibilité dimensionnelle.

L'observation d'entropies élevées pour les couches adsorbées au-delà de la première suggère que ces couches ont, soit une structure qui s'éloigne de celle d'un réseau triangulaire, soit que la couche formée au point B_1 est relativement dilatée. Le relief de potentiel de la surface adsorbante croissant avec l'incompatibilité dimensionnelle s'oppose à la formation de couches compactes.

Cette conclusion est en accord avec l'observation que l'on a fait en comparant les hauteurs des marches d'argon adsorbé sur le graphite d'une part, et sur une couche de xénon préadsorbé sur ce graphite d'autre part. En effet, alors que dans le premier cas le très faible relief de potentiel de la face de clivage du graphite permet à l'argon de former une couche compacte au point B, la surface accidentée du xénon (le couple Ar-Xe correspond à une incompatibilité comprise entre + 11 et + 16 % selon qu'on considère que le xénon est ou n'est pas localisé dans le puits de potentiel de la surface de graphite) ne le lui permet pas.

Une étude plus détaillée des points pour $i > 0$ de la figure VI.4 révèle que l'entropie croît rapidement entre $i = 0$ et + 6,6 % ($\text{CH}_4\text{-PbI}_2$) puis décroît entre 7 et 12 %. Nous avons, dans le Chapitre V, montré à l'aide de l'entropie que la première couche formée au cours de la condensation bidimensionnelle est pour i compris entre 0 et 12 % en coïncidence avec les puits de potentiel de la surface. On peut se demander si lorsque i est positif et petit, la structure de cette première couche reste inchangée au-delà de la première marche. Ceci signifierait que les deuxième et troisième couches adsorbées ont probablement la même structure que la première au moment de sa formation. Nous avons sur la figure VI.5 comparé la variation de l'entropie des première, deuxième et 3ème couches adsorbées avec l'incompatibilité dimensionnelle. Quoique les résultats expérimentaux des deuxième et troisième couches semblent plus dispersés que ceux obtenus pour la première couche adsorbée, on voit que la variation de l'entropie avec l'incompatibilité des deuxième et troisième couches est similaire à celle de la première couche. Ceci suggère que la structure des deuxième et troisième couches adsorbées est la même que celle de la première au moment de sa formation, c'est-à-dire un réseau triangulaire dilaté de i . Afin de s'en assurer, on doit vérifier que la quantité adsorbée

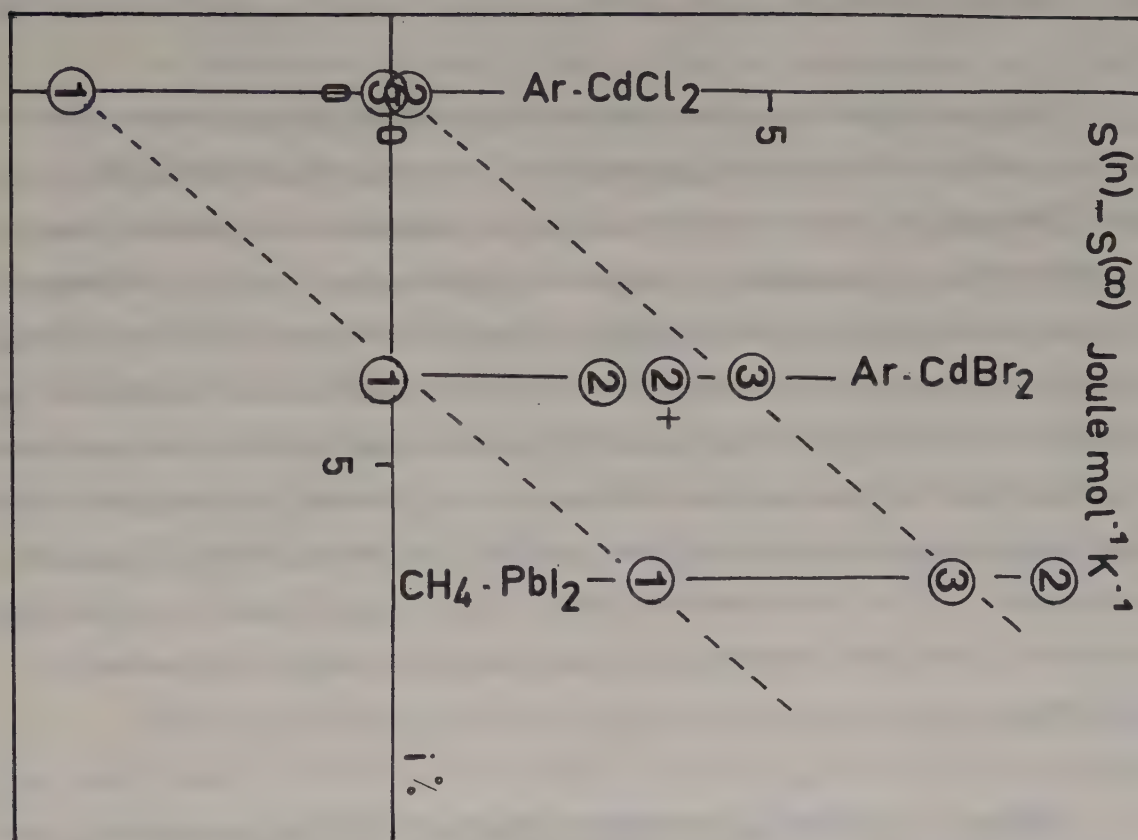


Figure VI.5 - Comparaison des variations d'entropie des première, deuxième et troisième couches adsorbées des couples à faible incompatibilité positive.

(+) Valeurs recalculée en excluant les isothermes 74,81 - 75,09 et 75,71 K qui sont critiques (voir Tableau IV.16).

au point B_1 est la même dans cette zone d'incompatibilité. On ne peut pas pour cela comparer entre eux des couples où l'adsorbat et l'adsorbant diffèrent (comme ceci est le cas sur la figure VI.5), mais en se reportant à la figure VI.3 ; on a un exemple de comparaison : c'est celle entre les couples Xe-PbI_2 ($i = + 3,5 \%$) et $\text{CH}_4\text{-PbI}_2$ ($i = + 6,6 \%$).

On constate que l'on adsorbe beaucoup plus de méthane que de xénon sur PbI_2 tant en première qu'en deuxième couche et ceci montre que la corrélation des variations d'entropie des première et des deuxième et troisième couches adsorbées pour des i positifs faibles est probablement fortuite, tout au moins pour le couple d'incompatibilité la plus élevée, c'est-à-dire $\text{CH}_4\text{-PbI}_2$, puisque le caractère relatif d'une telle comparaison ne nous permet pas de dégager des conclusions sur l'ensemble des résultats mais simplement de mettre en évidence une différence de capacité d'adsorption entre les deux couples concernés. Nous ne pouvons donc pas dire à l'aide de l'entropie quelle est la structure des deuxième et troisième couches pour des i positifs et faibles. On conçoit que, au-delà de $i = + 7 \%$, la discussion est encore moins simple puisque l'entropie décroît jusqu'à 12% et croît probablement au-delà, au vu du résultat qui concerne le couple Ar-PbI_2 .

Lorsque i est négatif, le nombre de marches est élevé et les entropies restent faibles jusqu'à $i = - 13 \%$. Excluons pour l'instant le couple $\text{CH}_4\text{-FeCl}_2$ qui correspond à une incompatibilité dimensionnelle $i = - 16 \%$. On observe alors que les entropies des deuxième, troisième et quatrième couches sont comparables entre elles pour chaque couple adsorbat-adsorbant à l'exception toutefois de Ar-FeCl_2 (En fait, un examen de la figure IV.19 montre que la détermination de la troisième marche de l'argon sur FeCl_2 est assez problématique). Ainsi on retrouve en gros le même comportement que pour $i > 0$, c'est-à-dire que la structure des $n^{\text{ièmes}}$ couches ($n > 1$) est conditionné probablement par celle de la première au point B_1 . Quoiqu'il ne soit pas facile de discuter de valeurs faibles de l'entropie, car elles sont entachées d'une erreur relative importante, il semble à l'examen de la figure VI.4 que l'on observe une légère croissance de l'entropie entre $i = 0$ et $- 7 \%$ puis une décroissance jusqu'à $i = - 13 \%$. De toute manière les faibles valeurs de l'entropie suggèrent que la couche formée au point B_1 a sensiblement la structure d'un plan (111) d'adsorbat solide sur lequel

viennent se former des deuxième, troisième et quatrième couches compactes. Nous avons vu en effet dans le Chapitre V que l'entropie était très sensible tant à la dilatation de la couche adsorbée qu'à sa structure.

Le comportement entropique très similaire des trois adsorbats Ar, Kr et CH₄ amène à la conclusion que les énergies d'interaction adsorbat-adsorbant jouent ici un rôle peu important dans la détermination de la structure au point B₁. Ceci est en désaccord avec les conclusions auxquelles est arrivé LARHER / 1 / en comparant les hauteurs des premières couches d'argon, de krypton et de xénon adsorbées sur NiCl₂. En toute rigueur, notre raisonnement est basé sur l'hypothèse que nous avons plus ou moins justifiée que la structure des deuxièmes couches et au-delà, est la même que celle de la première couche au point B₁. Mais même en conservant cette hypothèse qui semble, hormis cette contradiction très plausible, on peut discuter de la validité des conclusions déduites tant de la mesure des entropies des deuxièmes couches que des hauteurs des premières marches au point B₁.

Nous avons déjà souligné la grande sensibilité des variations de l'entropie d'une couche avec sa dilatation et sa structure. On peut supposer que la formation de la deuxième couche adsorbée s'accompagne d'une réorganisation de la première. En fait nous observons dans tous les cas que les entropies des deuxièmes, troisièmes et quatrièmes couches sont pour un couple adsorbat-adsorbant données du même ordre de grandeur et ce comportement monotone avec le numéro de la couche va plutôt à l'encontre d'une telle hypothèse.

La comparaison des hauteurs des marches au point B₁ est une méthode contestable si l'on veut tirer des conclusions basées sur quelques % de différences de hauteur de marches (par exemple, l'adsorption sur NiCl₂) ; on peut se demander si :

- le taux de remplissage de la deuxième couche au point B₁ est le même quelque soit l'adsorbat ;

- la quantité adsorbée au point B_1 est une fonction de la température à laquelle est étudié le système ;
- la précision que l'on peut escompter sur une telle mesure compte tenu du fait qu'il existe un peu de faces qui ne sont pas de clivage, n'est pas du même ordre de grandeur que les différences qui nous intéressent. ;
- le point B_1 représente effectivement la fin de la première couche ou seulement à quelques pour cent près.

Cet ensemble de remarques montre que l'entropie de la deuxième couche est un moyen plus efficace pour connaître la structure de la première couche au point B_1 que la mesure de la quantité adsorbée en ce point. Remarquons que dans le cas $i > 0$ nous avons utilisé la mesure de la quantité adsorbée au point B_1 pour essayer d'élucider la structure de la deuxième couche adsorbée, mais dans ce cas les différences de capacité d'adsorption entre les couples $\text{CH}_4\text{-PbI}_2$ et Xe-PbI_2 sont importantes ($\frac{B_1(\text{CH}_4)}{B_1(\text{Xe})} = 1,16$) alors que l'hypothèse d'une deuxième couche dilatée de i pour ces deux couples aurait entraîné une même capacité d'adsorption au point B_1 .

La formation de couches denses dont la structure est proche de celle de la face (111) de l'adsorbat solide et dépend peu de l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant, signifie qu'il existe une raison physique simple qui permet la formation de telles couches. Le comportement très différent des couples dont l'incompatibilité est positive et négative suggère que celle-ci doit être recherchée dans une relation géométrique liée aux dimensions respectives de l'adsorbat et de l'adsorbant. En effet, tout se passe comme si, alors que pour i positif les atomes de la première couche adsorbée n'arrivent pas à former une structure compacte au point B_1 , celle-ci est facilement réalisée lorsque i est négatif. Nous avons remarqué dans le Chapitre V que l'incompatibilité $i = -13,4\%$ correspond à une relation remarquable entre les diamètres de l'adsorbat et des anions de la surface adsorbante. Nous avons, sur la figure VI.6, représenté une structure compacte correspondant à cette incompatibilité où tous les atomes d'adsorbat ont une position équivalente. En utilisant les mêmes conventions que pour les valeurs calculées du Tableau

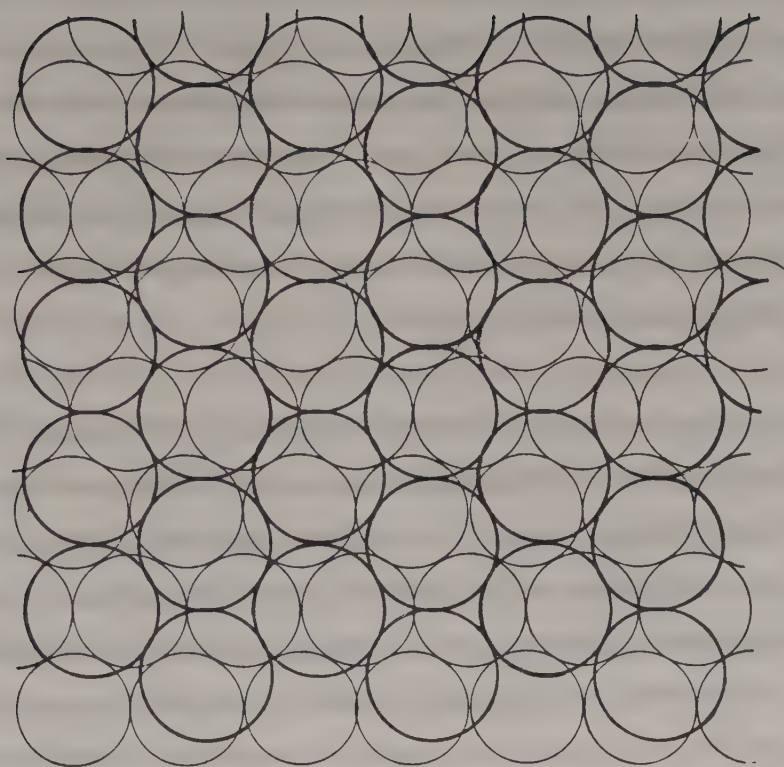


Figure VI.6 - Une structure possible de l'adsorbat (trait gras) sur l'adsorbant (trait fin) au point B_1 pour $i = -13,4 \%$. Le centre des atomes adsorbés est par rapport à la maille élémentaire du réseau d'adsorbant dans l'une des positions équivalentes

$$\frac{1}{2} \pm \frac{1}{6}, 0 \quad \text{ou} \quad 0, \frac{1}{2} \pm \frac{1}{6}$$

V.11, on obtient une valeur de l'énergie d'un atome d'argon adsorbé dans cette position sur une face (111) d'argon solide égale à $3\,765\text{ J.mol}^{-1}$, soit à peu près une énergie médiane entre celle d'un atome d'argon adsorbé dans un puits et sur un sommet. Une telle structure permet la formation de deuxièmes et troisièmes couches qui ont la structure de la face (111) de l'adsorbat solide. L'exemple de la figure VI.6 est très simple puisqu'il correspond à une relation géométrique remarquable des réseaux d'adsorbat et d'adsorbant mais il illustre probablement assez bien le comportement des couches d'adsorbat au point B_1 entre $i = 0$ et $-13,4\%$, c'est-à-dire que lorsque i est négatif, il n'est pas difficile de former des superstructures compactes qui ne soient pas trop défavorables vis-à-vis des interactions adsorbat-adsorbant.

Nous n'avons pas jusqu'ici discutée du couple $\text{CH}_4\text{-FeCl}_2$ dont l'incompatibilité dimensionnelle est égale à -16% . Nous avons vu dans le Chapitre V que l'entropie de la première couche adsorbée correspond à un minimum brutal dans la courbe de la figure V.3. On constate par ailleurs sur la figure VI.4 que l'entropie de la deuxième marche est encore relativement élevée et surtout différente de celles des troisièmes et quatrièmes marches. Cet ensemble de remarques suggère un comportement particulier de ce couple qu'il nous est difficile d'explicitier à partir de nos données expérimentales.

Pour nous résumer, nous avons vu que la formation des couches successives au-delà de la première est déterminée pratiquement par la structure de la première couche au point B_1 .

Lorsque i est positif et inférieur à 20% , cette structure n'est pas favorable à la formation de nombreuses couches, au contraire, elle est très proche de la face (111) de l'adsorbat solide lorsque i est compris entre 0 et -13% ce qui permet la croissance d'un nombre élevé de couches.

VI.4 - Energie interne des couches adsorbées au-delà de la première

Nous avons observé dans le Chapitre V que, pour les premières couches adsorbées, les variations d'énergie interne sont comparables à celles de l'entropie ce qui revient à dire que, en première approximation, il existe une compensation énergie-entropie dans les premières couches adsorbées. Afin de montrer que ceci reste vrai pour celles formées au-delà de la première, nous avons représenté sur la figure VI.7 les variations de l'énergie interne et de l'entropie des deuxièmes couches d'argon sur les 7 halogénures lamellaires que nous avons étudié en fonction de l'incompatibilité dimensionnelle. On constate que, au-delà de $i = +7\%$, l'énergie interne de la couche adsorbée est plus faible en valeur absolue que celle de l'adsorbat solide, ce qui entraîne que la deuxième marche doit disparaître à basse température. Nos mesures ne nous ont pas permis de faire une telle observation, mais LARHER et HARANGER / 7 / ont étudié un cas très favorable, la deuxième marche du Kr sur CaI_2 où l'on observe expérimentalement la disparition de la marche vers 70 K. Ce résultat souligne d'une manière très simple l'importance de l'entropie pour la compréhension du comportement des couches adsorbées puisque dans ce cas la marche n'existe que grâce à elle.

VI.5 - Energie libre des couches adsorbées au-delà de la première et problème de la décroissance de l'énergie potentielle avec la distance

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que les couches formées au-delà de la première sont comparables à la face (111) de l'adsorbat solide lorsque i est négatif alors qu'elles s'éloignent de cette structure simple pour $i > 0$. Une telle conclusion doit se confirmer à l'examen des variations d'énergie libre des couches adsorbées avec l'incompatibilité dimensionnelle. Nous avons en effet vu dans le Chapitre V que l'on observe de telles variations pour la première couche adsorbée que nous avons attribué à la décroissance des interactions adsorbat-adsorbat dans la couche avec sa dilatation. Nous ne sommes plus gênés ici par le rôle perturbateur des interactions adsorbat-adsorbant puisque les variations d'énergie libre dues aux différences de pouvoir attracteur des adsorbants qui étaient faibles dès la première couche adsorbée

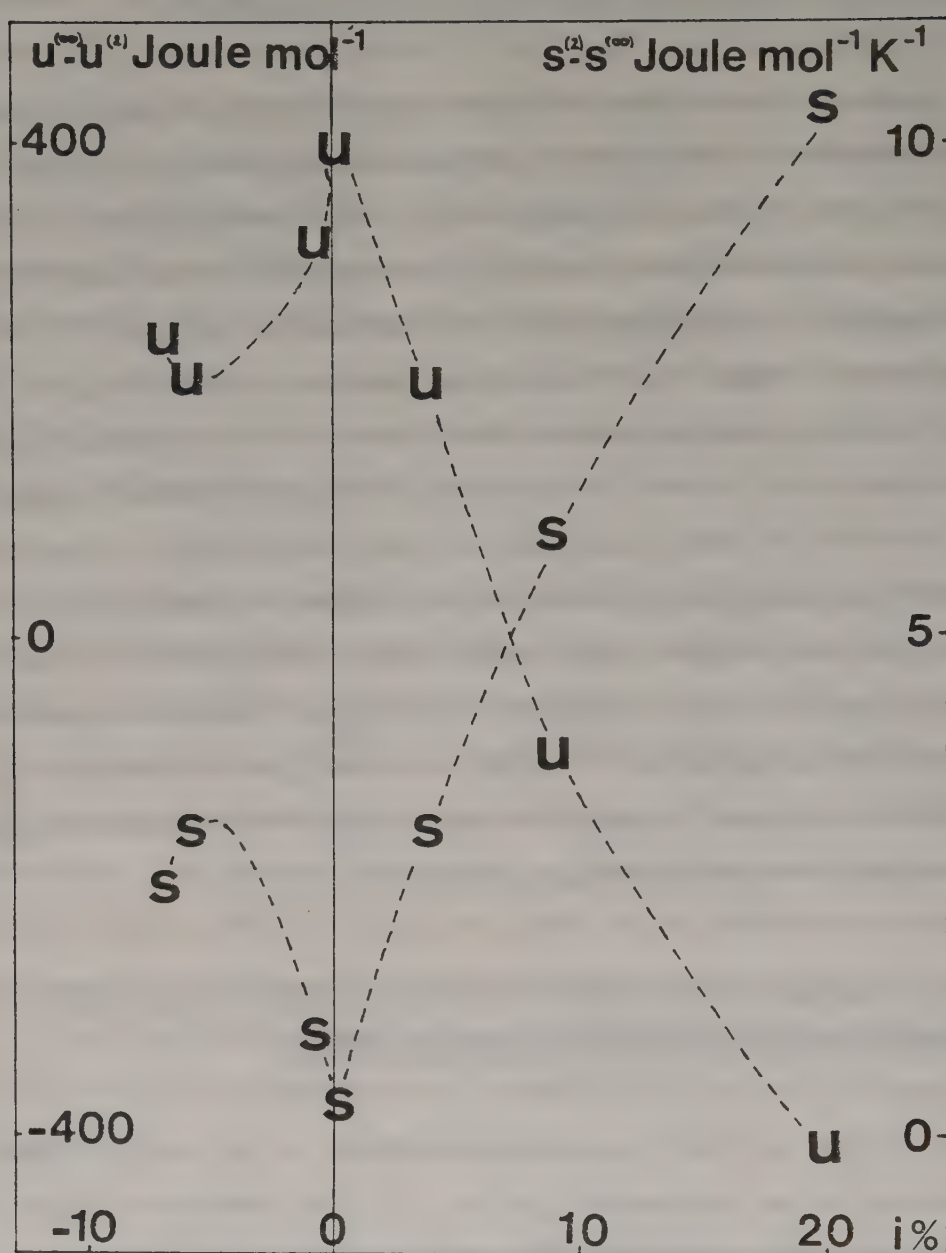


Figure VI.7 - Comparaison des variations de l'énergie interne et de l'entropie des deuxième couches d'argon adsorbées sur des halogénures lamellaires.

le seront environ 8 fois plus à cause de la loi de décroissance de l'énergie potentielle avec la distance, à peu près en $1/r^6$.

Nous avons porté dans le Tableau VI.3 les différences de l'énergie libre des couches adsorbées à partir de la deuxième à celle de l'adsorbat solide à $T/T_{3c} = 0,46$. On constate que pour i négatif la valeur obtenue en deuxième couche est sensiblement constante - pour i positif, au contraire, elle décroît avec l'incompatibilité dimensionnelle puisqu'elle passe de 411 J.mol^{-1} pour Ar-CdCl_2 ($i = 0$) à 304 J.mol^{-1} pour Ar-PbI_2 ($i = 20\%$).

TABLEAU VI.3

Energie libre des deuxièmes, troisièmes et quatrièmes couches d'argon adsorbé à $T/T_{3c} = 0,46$ sur des halogénures lamellaires

Adsorption à $T/T_{3c} = 0,46$ de l'argon sur	i %	$RT \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} \text{ J . Mol}^{-1}$		
		$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
NiCl_2	- 6,8	406		
FeCl_2	- 5,8	408	77 ?	
MgBr_2	- 0,7	389	120	
CdCl_2 (+)	+ 0,2	411	121	46
CdBr_2	+ 3,9	403	69	
MnI_2	+ 8,9	324		
PbI_2	+ 19,9	304		

(+) Résultats dus à LARHER / 1 , 6 /.

De même en troisième couche on observe que l'argon adsorbé sur CdBr_2 ($i = +3,9\%$) a une énergie libre inférieure en valeur absolue à Ar-CdCl_2 ($i = 0$). On pourrait penser utiliser cette dernière remarque afin d'éclaircir le problème de la struc-

ture des deuxièmes et troisièmes couches correspondant à des couples d'incompatibilité positive et faible (paragraphe VI.3). Nous avons vu, en effet, dans le Chapitre V que la contribution à l'énergie libre des interactions adsorbat-adsorbat est pour la première couche adsorbée maximum au voisinage de $i = + 3 \%$ lorsque la couche a une structure triangulaire dilatée de i par rapport à la face (111) de l'adsorbat solide. or on observe que les deuxièmes et troisièmes couches correspondant au couple Ar-CdBr₂ ($i = + 3,9 \%$) ont une énergie libre inférieure en valeur absolue à celle du couple Ar-CdCl₂, ce qui semble écarter l'hypothèse d'une structure triangulaire dilatée de i pour les deuxièmes et troisièmes couches d'argon sur CdBr₂. Malheureusement la signification de l'énergie libre n'est plus dans ce cas aussi simple que pour la première couche adsorbée. Par exemple, un calcul de l'énergie potentielle, identique à celui que nous avons fait dans le paragraphe V.5, d'un atome d'argon adsorbé sur un cristal d'argon compact mais dilaté dans un plan (111) de 4 % (ceci représente sensiblement la situation d'un atome d'argon adsorbé en troisième couche sur CdBr₂ dans l'hypothèse où les couches adsorbées successives seraient triangulaires et dilatées de 4 %) donne une valeur égale à 4 979 J.mol⁻¹ soit 158 J.mol⁻¹ de moins que la valeur obtenue pour un atome d'argon adsorbé sur la face (111) de l'adsorbat solide. Ceci montre que la séparation des contributions adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant à l'énergie est pour les deuxièmes et troisièmes couches adsorbées encore moins évidente que pour la première couche dès qu'on s'éloigne de structures compactes proches de celles de la face (111) de l'adsorbat solide.

Ces indications sont précieuses si l'on veut vérifier que l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant décroît avec la distance selon une loi en r^{-6} . En effet, on utilise pour cela le fait que la différence $f^{(n)} - f^{(\infty)}$ est en première approximation la différence de l'énergie d'interaction d'une mole d'argon de la n^{ième} couche adsorbée avec l'adsorbant et avec l'adsorbat solide à la même distance. On peut alors en sommant les interactions d'un atome d'argon de la n^{ième} couche avec l'adsorbant, déduire que pour une loi en $1/r^6$

$$\frac{f^{(2)} - f^{(\infty)}}{f^{(3)} - f^{(\infty)}} = 4,2 \quad \text{et} \quad \frac{f^{(3)} - f^{(\infty)}}{f^{(4)} - f^{(\infty)}} = 2,7 .$$

Une condition doit, néanmoins, être réalisée, c'est que les couches aient sensiblement la même structure que la face (111) de l'adsorbat solide. Nous avons vu, en effet, qu'un écart à cette condition entraîne des variations relatives importantes sur $f^{(n)} - f^{(\infty)}$ qui rendent le calcul caduque. Ceci signifie donc que la comparaison des couches entre elles sera assez bonne pour $i < 0$ alors que celle pour $i > 0$ n'aura pas de sens physique.

LARHER / 1 / a comparé les deuxième et troisième couches de krypton sur NiCl_2 , FeCl_2 et CdBr_2 dont l'incompatibilité est négative ainsi que celles relatives à l'adsorption du Kr et Xe sur Zn et Kr, Xe et CH_4 sur graphite pour lesquelles le faible relief de potentiel de l'adsorbant permet, au-delà de la première couche, de former des structures compactes. Cet auteur a ainsi trouvé un rapport $\frac{f^{(2)} - f^{(\infty)}}{f^{(3)} - f^{(\infty)}}$ qui est à peu près égal à 3,85. On constate sur le Tableau VI.3 que pour l'argon adsorbé sur MgBr_2 et CdCl_2 on doit obtenir de très bonnes valeurs puisque ces couples correspondent à des incompatibilités faibles (- 0,7 et + 0,2 % respectivement). La comparaison des deuxième et troisième couches permet d'obtenir une valeur de $\frac{f^{(2)} - f^{(\infty)}}{f^{(3)} - f^{(\infty)}}$ égale à 3,2 pour Ar- MgBr_2 et 3,4 pour Ar- CdCl_2 , les troisième et quatrième couches donnent $\frac{f^{(3)} - f^{(\infty)}}{f^{(4)} - f^{(\infty)}} = 2,5$ pour Ar- CdCl_2 . Si cette dernière valeur est tout à fait comparable à la prévision théorique, il n'en est pas de même de celles déduites de la comparaison des deuxième et troisième couches adsorbées. Pour expliquer cette différence, on ne peut pas invoquer le fait d'avoir négligé la partie répulsive du potentiel puisque celui-ci ne représente déjà plus pour une loi en r^{-12} que moins de 1 % de l'énergie totale d'un atome d'argon de deuxième couche avec l'adsorbant solide. On doit donc supposer que la loi d'interaction en $1/r^6$ n'est bien respectée qu'à partir de la troisième couche adsorbée.

Nous n'avons pas discuté de la comparaison des énergies libres des premières et deuxième couches adsorbées. Ceci est dû à deux raisons. Tout d'abord nous avons constaté dans le Chapitre V que les interactions adsorbat-adsorbat de la première couche

sont généralement plus faibles que celles de l'adsorbat solide. Une autre raison plus importante est que l'estimation de l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant d'un atome de la première couche adsorbée nécessite de faire intervenir des forces répulsives que nous connaissons mal. Ces raisons font que, au plan de l'interprétation, le résultat ne présente que peu d'intérêt. LARHER / 1 /, néanmoins, a calculé le rapport $\frac{f^{(\infty)} - f^{(1)}}{f^{(\infty)} - f^{(2)}}$ pour un nombre important de couples Kr ou Xe adsorbé sur halogénure lamellaire et il trouve une valeur comprise entre 5,6 et 8,6 sauf dans le cas Kr-PbI₂ pour lequel il trouve $\frac{\Delta f^{(1)}}{\Delta f^{(2)}} = 16,1$. Ce dernier couple a une incompatibilité positive égale à + 11,8 % et nous avons dit que la comparaison des couches entre elles pour $i > 0$ n'a pas de sens physique. D'ailleurs LARHER et HARANGER / 7 / ont remarqué la similarité du comportement de Kr-PbI₂ et Kr-CaI₂ puisque dans ce dernier cas la deuxième marche disparaît à 70 K.

VI.6 - Conclusion

Nous avons vu dans le paragraphe VI.1 que même en se limitant à quelques cas très simples (adsorption de gaz rares et de méthane sur le graphite, les halogénures lamellaires et les réseaux carrés) la croissance de couches successives d'adsorbat présente des formes très variées. La discussion des paragraphes précédents révèle qu'elle dépend pour la plupart des cas de la structure que pourra prendre la première couche adsorbée au point B₁. On comprend alors que le graphite à faible relief de potentiel permet la formation d'un grand nombre de couches. Au contraire les halogénures alcalins dont la face adsorbante a un relief de potentiel du même ordre de grandeur que celui des halogénures lamellaires et une structure très différente de celle de la face (111) de l'adsorbat solide seront des adsorbants défavorables pour la formation d'un nombre de couches élevées. Les halogénures lamellaires, cas intermédiaire puisque à fort relief de potentiel mais à structure comparable à la face (111) de l'adsorbat solide, permettent, en faisant varier l'incompatibilité dimensionnelle adsorbat-adsorbant, d'observer une grande variété de comportements de la croissance des couches d'adsorbat.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

- 1 - LARHER Y.
Thèse, Orsay, 1970.
Rapport CEA - R 4089 (1971).
- 2 - LARHER Y.
J. Coll. Int. Sci., 37, 836 (1971).
- 3 - NARDON Y.
Thèse, Nancy, 1972.
Note CEA - N 1574 (1974).
- 4 - THOMY A.
Thèse, Nancy, 1968.
- 5 - PRENZLOW C.F. et HALSEY G.D. Jr.
J. Phys. Chem., 61, 1158 (1957).
- 6 - LARHER Y.
4è Conférence Internationale de Thermodynamique Chimique, 7, 5 (1975).
- 7 - LARHER Y. et HARANGER D.
Surf. Sci., 39, 100 (1973).

- 8 - ENAULT A.
Résultat non publié.
- 9 - GENOT B.
Thèse, Nancy, 1974.
- 10 - MAURICE P.
Thèse CNAM, Paris, 1970.
Note CEA - N 1574 (1974).

CHAPITRE VII

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX TEMPERATURE CRITIQUE DE CONDENSATION BIDIMENSIONNELLE

VII.1 - Introduction

Nous avons discuté jusqu'ici exclusivement les grandeurs thermodynamiques de la couche adsorbée solide, pourtant la détermination d'un réseau d'isothermes d'adsorption permet la mesure d'une autre quantité qui est la température critique de condensation bidimensionnelle.

On sait qu'un corps pur tridimensionnel a une température critique pour laquelle on observe une continuité des états liquides et gazeux. Le phénomène correspondant en deux dimensions a la même signification physique mais il est plus général car il concerne aussi la continuité des états gazeux 2 D et solide 2 D.

VII.2 - Méthode de détermination d'une température critique bidimensionnelle à partir d'un réseau d'isothermes d'adsorption

La température critique sépare deux domaines très différents. En effet, en deçà de cette température, on observe un équilibre monovariant phase diluée-phase dense qui se traduit par une partie verticale dans l'isotherme d'adsorption, au-delà de la température critique, le système devient monophasé et l'équilibre bivariant (voir paragraphe

II.1). On ne peut plus observer de parties verticales dans l'isotherme d'adsorption. C'est en utilisant cette propriété fondamentale que LARHER / 1 / et NARDON / 4 / ont déterminé la température critique de condensation bidimensionnelle des couples qu'ils ont étudiés.

Pratiquement / 5 /, on porte sur un graphique la quantité $\frac{N}{p} \frac{\Delta p}{\Delta N}$ en fonction de la température. Le choix de cette fonction n'est pas arbitraire, puisque nous avons vu dans le Chapitre III que la marche des isothermes sous critiques n'est pas strictement verticale et qu'au facteur RT près $\frac{\Delta p}{p}$ représente la variation du potentiel chimique sur la marche, une grandeur sensiblement indépendante de la température. Au-delà de la température critique, au contraire, $\frac{N}{p} \frac{\Delta p}{\Delta N}$ doit augmenter avec la température.

Nous assimilons cette variation à une droite, ce qui, expérimentalement, nous permet de définir la température critique à 1 K près comme l'intersection d'une droite horizontale sous-critique et d'une droite surcritique. LARHER / 2 / a récemment montré que cette méthode entraîne dans le cas de l'adsorption de l'argon sur CdCl_2 une erreur de l'ordre de + 0,3 K sur la détermination de la température critique.

VII.3 - Température critique des couches adsorbées : aspect théorique

La connaissance des phénomènes critiques a, au plan théorique, été développée grâce à la mécanique statistique des réseaux. Le modèle que l'on utilise en général consiste à étudier un système de N atomes répartis sur M sites qui sont disposés selon une certaine géométrie. Seuls les premiers voisins ont une énergie d'interaction non nulle w et on calcule la fonction de partition d'un tel ensemble à la température T . La plus grosse difficulté est le calcul de la dégénérescence d'un état d'énergie $N_{11} w$ pour lequel il existe N_{11} paires d'atomes premiers voisins dans le réseau. ONSAGER a, en 1944, résolu ce problème en deux dimensions pour un taux de recouvrement égal à $1/2$. On ne connaît pas de solution analytique en trois dimensions mais l'utilisation de développement en série au voisinage du point critique a permis de calculer avec une très bonne approximation un certain nombre de grandeurs relatives à ce modèle (voir par exemple FISHER / 3 /).

Les résultats les plus intéressants concernent les exposants critiques qui décrivent la variation avec l'écart relatif à la température critique d'un certain nombre de quantités telles que la différence de densité entre la phase dense et la phase diluée. Nos expériences nous permettent d'accéder difficilement à ces grandeurs (on pourra se référer à l'étude du couple $\text{Ar}-\text{CdCl}_2$ faite par LARHER / 2 / au voisinage du point critique).

Un résultat plus directement utilisable est celui qui relie la température critique à l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbat (Tableau VII.1).

TABLEAU VII.1

Valeur du rapport de la température critique à l'énergie d'interaction
de deux atomes voisins pour plusieurs réseaux

Réseau et nombre de premiers voisins	KT_c / w			
	carré / 4 /	triangulaire / 6 /	cc / 8 /	hc / 12 /
Réf. / 3 /	0,567	0,910	1,588	2,449

La comparaison de ces données avec les résultats expérimentaux pose d'emblée quelques problèmes. Les hypothèses du modèle qui permet de les obtenir sont assez éloignées de la réalité physique. On peut par exemple remarquer qu'elles négligent complètement la vibration des atomes. Par ailleurs, nous avons vu que seules sont prises en compte les interactions entre premiers voisins alors que pour un réseau carré par exemple la contribution à l'énergie des deuxièmes voisins représente à peu près le quart de celle des premiers voisins. Il semble donc peu raisonnable de vouloir trouver une bonne corrélation entre les résultats théoriques et expérimentaux.

Une autre comparaison semble à priori intéressante, c'est celle des températures critiques bi et tridimensionnelles. Un calcul assez grossier consiste à comparer ces

températures pour des réseaux dont le nombre de premiers voisins est deux fois moindre en 2 que en 3 dimensions. On trouve ainsi un rapport environ égal à 0,37. En fait, nous serons amenés à comparer la température critique d'un réseau triangulaire solide (pour $i \simeq 0$) à celle d'un liquide tridimensionnel. On conçoit que la comparaison devient assez problématique. Au mieux, on peut suggérer, en remarquant que le nombre de voisins directs dans un liquide est égal à 8, de l'assimiler à un réseau cc. On trouve alors :

$$\frac{T_{2c}}{T_{3c}} = 0,57 .$$

VII.4 - Températures critiques des couches adsorbées : Résultats déjà obtenus

La contribution la plus importante à la détermination de températures critiques bidimensionnelles en adsorption physique est due à NARDON / 4 / qui, en étudiant l'adsorption du méthane sur la face de clivage des halogénures lamellaires, a plus que doublé le nombre de températures critiques connues à cette époque à 1 K près. Nous avons reproduit sur la figure VII.1 une figure extraite de sa thèse qui montre la variation de la température critique des premières, deuxième et troisième couches de méthane adsorbé avec l'incompatibilité dimensionnelle. Quoique depuis lors un examen critique de ses résultats en première couche ait permis à NARDON et LARHER / 5 / d'écarter, parce que peu sûres, les valeurs relatives à NiBr_2 et CaI_2 , on peut voir que cette variation est très importante pour la première couche adsorbée, un résultat que LARHER / 1 / avait déjà mis en évidence à partir de quelques résultats. Les points expérimentaux permettent de situer le maximum de la température critique entre $i = 0$ et $+ 6 \%$. Celui-ci ramené à la température critique du méthane liquide est à peu près :

$$\frac{T_{2c}}{T_{3c}} = 0,49 .$$

NARDON / 4 / a par ailleurs fait le point sur les températures critiques publiées et connues à 1 K près. Elles sont relatives à :

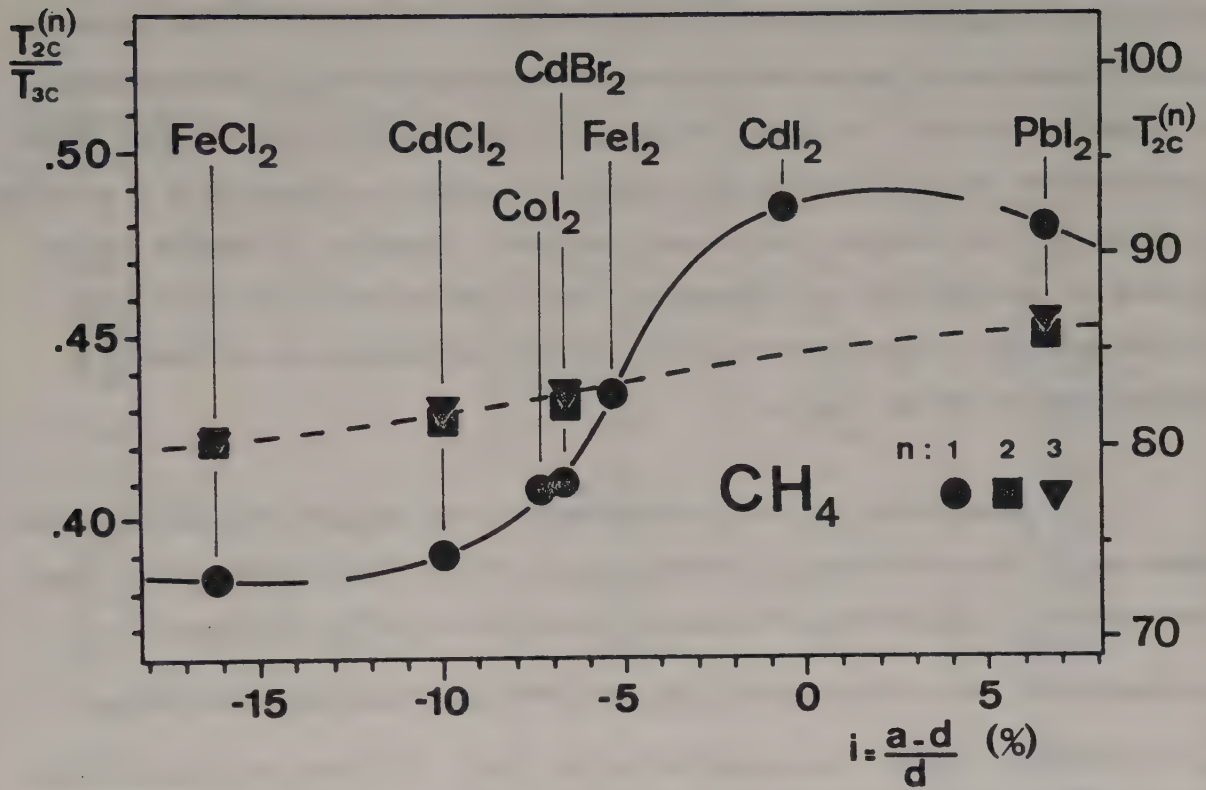


Figure VII.1 - Variation de la température critique des couches de méthane avec l'incompatibilité dimensionnelle.

1. L'adsorption du Kr , Xe , CH₄ et C₂H₆ sur graphite qui sont dues à THOMY, DUVAL et REGNIER / 6 , 7 /. Dans ces cas on trouve un rapport $\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$ qui n'est jamais éloigné de 0,4 . Nous avons mentionné dans le Chapitre V que, au contraire des halogénures lamellaires, le graphite grâce à son faible relief de potentiel permet la formation de liquides bidimensionnels et la valeur citée plus haut représente la température critique d'un liquide bidimensionnel ramenée à celle de l'adsorbat liquide. Ce chiffre n'est pas très éloigné de celui obtenu en comparant un réseau carré et un réseau cc qui est de 0,36 et surtout relativement invariable à l'adsorbat. Ce résultat indique que dans un cas aussi simple où l'adsorption a lieu sur une surface ayant un très faible relief de potentiel, on peut trouver une relation entre les températures critiques bi et tridimensionnelles des gaz simples.

2. L'adsorption de gaz rares et de méthane sur des halogénures lamellaires. Ces valeurs ont d'ailleurs été revues plus récemment par NARDON et LARHER / 5 /. Parmi elles le résultat le plus intéressant concernait le couple Ar-CdCl₂ pour lequel $i = 0$. Le rapport $\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$ est un effet égal à 0,52 une valeur plus élevée que celle obtenue pour le méthane à la même incompatibilité qui est 0,48 . On observait ainsi une différence du comportement critique de l'argon et du méthane ramenés à l'adsorbat liquide.

Les résultats qui ont été obtenus depuis cette compilation de NARDON / 4 / sont peu nombreux et nous aurons l'occasion d'en parler dans les pages qui suivent.

VII.5 - Résultats expérimentaux

Nous avons regroupé dans le Tableau VII.2 l'ensemble des températures critiques que nous avons déterminées et sur la figure VII.2 nous avons représenté leurs variations avec l'incompatibilité dimensionnelle. Ces résultats contiennent notamment la valeur des températures critiques des premières, deuxièmes, troisièmes et quatrièmes couches d'argon adsorbé sur CdCl₂ ($i = 0$) que LARHER / 2 / a déterminé avec une précision plus grande.

TABLEAU VII.2

Températures critiques de l'argon adsorbé sur des halogénures lamellaires

(Nous n'avons pas su déduire la température critique de NiBr_2 à partir de nos isothermes car la pente sous-critique n'était pas constante avec la température).

Adsorption de l'argon sur	Couche n°	i %	T_{2c} $\pm 1 \text{ K}$	$\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$
NiCl_2	1	- 6,8	59	0,391
FeCl_2		- 5,8	61	0,404
MgBr_2		- 0,7	77,5	0,514
MnBr_2		- 0,5	78,5	0,520
$\text{CdCl}_2 (+)$		+ 0,2	79	0,523
CoI_2		+ 3,1	81,5	0,540
CdBr_2		+ 3,9	81	0,537
FeI_2		+ 5,2	80	0,530
MnI_2		+ 8,9	73	0,484
CdI_2		+ 11,0	71	0,471
CaI_2		+ 17,9	60	0,398
PbI_2		+ 19,9	60	0,398
NiCl_2	2	- 6,8	69	0,457
FeCl_2		- 5,8	71,5	0,474
MgBr_2		- 0,7	71	0,471
$\text{CdCl}_2 (+)$		+ 0,2	72,5	0,481
CdBr_2		+ 3,9	74,5	0,494
MnI_2		+ 8,9	69	0,457
PbI_2		+ 19,9	60	0,398
$\text{CdCl}_2 (+)$	3	+ 0,2	69,7	0,462
$\text{CdCl}_2 (+)$	4	+ 0,2	69,5	0,461

(+) Résultats déterminés par LARHER / 1 , 2 / avec une précision de $\pm 0,3 \text{ K}$.

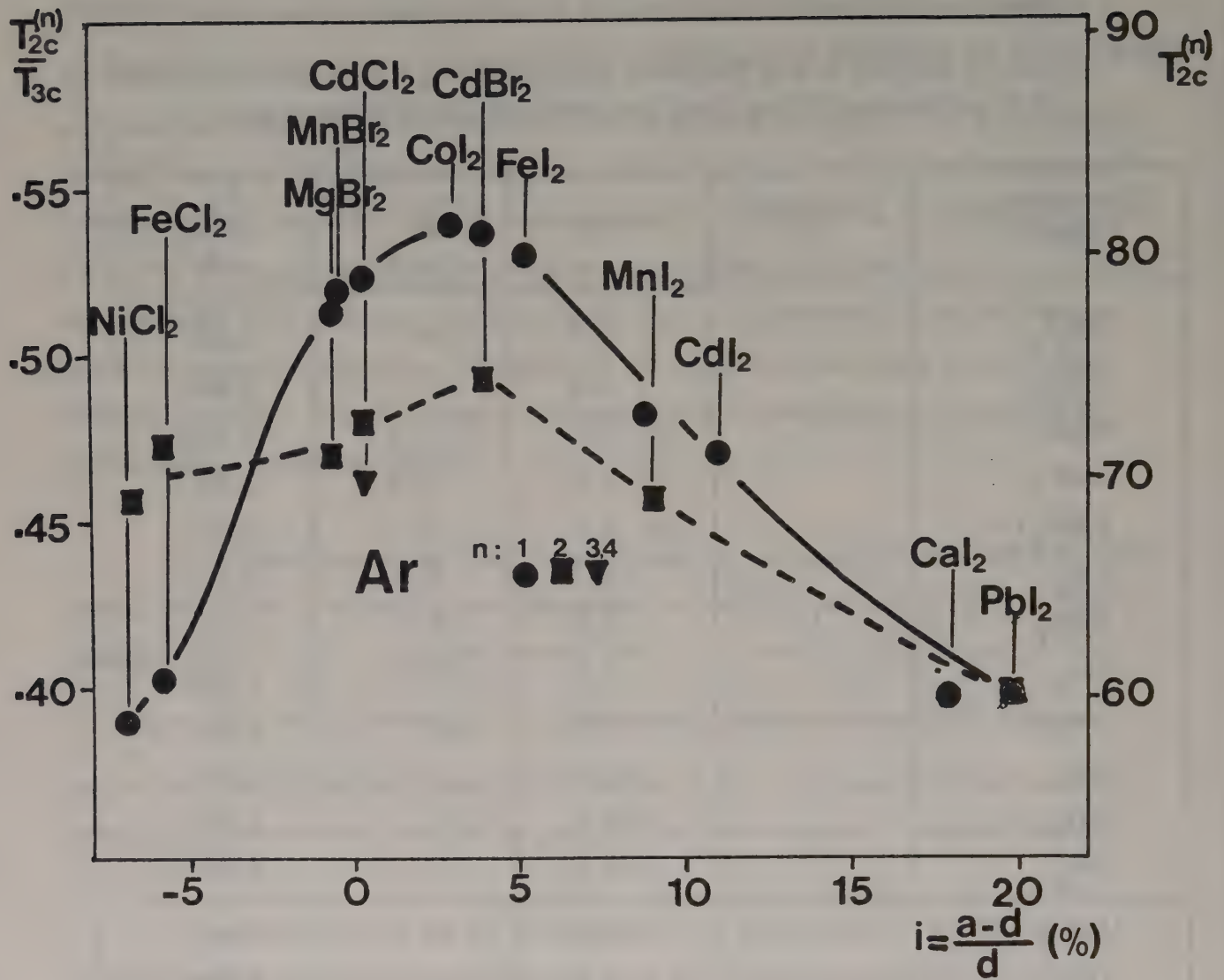


Figure VII.2 - Variation de la température critique des couches d'argon avec l'incompatibilité dimensionnelle. Les résultats relatifs à $CdCl_2$ appartiennent à LARHER.

On constate à l'examen de la figure VII.2 que la variation avec l'incompatibilité dimensionnelle de la température critique est importante. On observe tant pour la première que pour la deuxième couche adsorbée un maximum au voisinage de $i = +3\%$, mais alors que la courbe T_{2c} vs i est grossièrement symétrique autour de ce maximum pour la première couche adsorbée, celle pour la deuxième couche est franchement dissymétrique. Afin d'interpréter de tels résultats, nous devons savoir quels sont les facteurs qui influent sur la température critique.

VII.6 - Température critique et énergie d'interaction adsorbat-adsorbat

Nous avons vu dans le paragraphe VII.3 que la théorie des modèles de réseau prévoit que la température critique est une fonction de l'énergie potentielle due aux interactions adsorbat-adsorbat. En effet, le rapport $\frac{4 kT_c}{cw}$ où c est le nombre de premiers voisins d'un atome dans la couche adsorbée est égal à 0,57 pour un réseau carré et 0,61 une valeur peut différente, pour un réseau triangulaire. Bien sûr nous ne savons pas si la grandeur à considérer est effectivement une énergie potentielle à cause de la simplicité du modèle. D'ailleurs nous ne la connaissons pas ; les seules informations que nous pouvons utiliser sont constituées par les variations d'énergie interne ou d'énergie libre de la couche adsorbée. Nous n'avons pas à choisir l'une de ces deux quantités, car les variations d'énergie potentielle sont probablement intermédiaires entre celles de l'énergie interne et celles de l'énergie libre. Mais ceci n'a pas d'importance puisque toutes ces fonctions ont à peu près le même sens de variation avec l'incompatibilité dimensionnelle, excepté toutefois entre $i = 0$ et 3% .

Nous avons observé dans le Chapitre V que la première couche adsorbée est un réseau triangulaire compact au voisinage de $i = 0$. Il est donc normal d'avoir pour cette zone la plus forte température critique. Lorsque i croît la couche adsorbée reste jusqu'à au moins $i = 11\%$ en coïncidence avec les puits de potentiel de la surface. Ceci signifie que l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbat décroît et donc la température critique, ce que nous observons expérimentalement. Lorsque i est négatif cette énergie décroît également et ceci est encore en bon accord avec la décroissance rapide de l'énergie libre pour $i < 0$ (voir par exemple figure V.4).

Nous avons vu dans le Chapitre VI que pour $i < 0$ la deuxième couche adsorbée a une structure proche de la face (111) de l'adsorbat solide donc une température critique proche de celle obtenue pour $i = 0$. Au contraire pour $i > 0$ on observe une diminution importante de l'énergie libre de la couche adsorbée avec l'incompatibilité dimensionnelle (voir par exemple Tableau VI.3) et la température critique décroît rapidement avec i .

On constate donc qu'on explique qualitativement très bien les variations de T_{2c} en tenant compte de celles des énergies d'interaction adsorbat-adsorbat.

Nous avons remarqué dans le paragraphe VII.5 que le maximum de la température critique est à une incompatibilité légèrement positive, de l'ordre de + 3 %, et par ailleurs que le maximum de T_{2c} est différent en première et en deuxième couches. On peut alors se demander si le relief de potentiel de la surface adsorbante, c'est-à-dire la profondeur des puits de potentiel, influe sur la température critique.

VII.7 - Influence du relief de potentiel sur la température critique

La comparaison des températures critiques des premières et deuxième couches au voisinage de $i = 0$ avait induit NARDON / 4 / à penser que les différences observées reflétaient les différences du relief de potentiel de la surface adsorbante en premières et deuxième couches. Nous avons vu qu'on ne connaît pas en fait le relief de potentiel de l'adsorbant. Seules des considérations sur la similitude de forme et de taille des anions et des atomes de l'adsorbat solide nous ont permis de faire l'hypothèse dans le Chapitre V que le relief de potentiel de la face (111) de l'adsorbat solide pouvait représenter celui de l'adsorbant.

Un argument intéressant est fourni par la comparaison des entropies des premières et deuxième couches d'argon au voisinage de $i = 0$. Nous avons vu en effet dans le Chapitre V que l'énergie libre de la couche adsorbée est maximum au voisinage de $i = +3\%$. Ceci signifie que vis-à-vis de ce maximum les couches d'argon adsorbées sur CdCl_2 pour lequel $i = 0$ sont en fait comprimées d'environ 3 %. Le passage d'une couche

d'argon comprimée à celle d'une couche dilatée dont les atomes sortent des puits de potentiel lorsque i diminue est fonction directement du relief de potentiel de la surface. Or l'étude de l'entropie des couches successives d'argon adsorbé sur CdCl_2 pour lequel $i = 0$ (réf. / 2 /) a révélé que leur structure est celle de la face (111) de l'adsorbat solide. Au contraire les premières couches d'argon sur MgBr_2 et MnBr_2 qui correspondent à des incompatibilités de $-0,7$ et $-0,5\%$ respectivement ont une structure légèrement disloquée par rapport à celle de la surface adsorbante. La signification physique de ces remarques est que le relief de potentiel présenté aux atomes adsorbés en deuxième couche est au moins aussi important que celui présenté aux atomes de la première couche puisqu'à la limite de stabilité d'une première couche comprimée qui correspond à peu près au couple $\text{Ar}-\text{CdCl}_2$, on peut également fabriquer une deuxième couche comprimée. Aussi invoquer le rôle d'un relief de potentiel différent en première et en deuxième couche est assez problématique pour expliquer une différence relative de 9% de leurs températures critiques maximum.

L'influence du relief de potentiel de la surface adsorbante a aussi été discuté par NARDON et LARHER / 4 / qui ont avancé l'idée que le décalage vers les $i > 0$ du maximum de la température critique de la première couche adsorbée du méthane sur les halogénures lamellaires pouvait être dû au fait que lorsque i croît les atomes d'adsorbat peuvent s'enfoncer de plus en plus profondément dans les puits de potentiel de la surface en rendant plus sensible à l'adsorbat le rôle stabilisateur du relief de potentiel de la surface adsorbante.

Un examen de nos résultats va nous révéler que cette interprétation ne peut pas les expliquer. Nous pouvons en effet comparer quatre couples argon-adsorbant dont l'incompatibilité est comprise entre 0 et 5% . Il s'agit de l'argon sur CdCl_2 , CoI_2 , CdBr_2 et FeI_2 . Nous avons vu dans le Chapitre V que leurs énergies d'interaction adsorbat-adsorbant sont sensiblement identiques. On peut donc simplement comparer leur relief de potentiel à partir de leur paramètre et de la taille des anions dont est constituée la surface adsorbante. Ainsi la comparaison des couples argon CoI_2 et argon CdBr_2 dont la différence relative de paramètre cristallin de surface est de $0,6\%$ alors que celle de la taille des anions d'environ 10% doit entraîner, selon le raisonnement de NARDON et

LARHER / 4 /, que la température critique de l'argon sur CdBr_2 est plus importante que celle sur CoI_2 . En fait, on constate à l'examen de la figure VII.2 qu'on n'observe pas un tel effet. On peut encore dire que la température critique de l'argon sur CdCl_2 pour lequel l'argon peut s'enfoncer profondément dans les puits de potentiel de la surface grâce à la petite taille de l'anion chlore vis-à-vis de celui de l'iode doit être supérieure à celle de l'argon sur CoI_2 . On observe le contraire.

Tout ce que nous venons de dire n'entraîne pas pour autant systématiquement que le relief de potentiel de la surface adsorbante n'influe pas sur la température critique. Nous avons en effet simplement montré que là où il a été invoqué, il ne permettait pas en fait d'expliquer les phénomènes que l'on cherchait à comprendre.

A notre connaissance, il n'y a pas d'exemple simple étudié qui affirme une influence directe du relief de potentiel sur la température critique. Le comportement critique des premières couches de gaz rares et de méthane sur le graphite n'est guère comparable à celui de l'argon ou du méthane sur les halogénures lamellaires au voisinage de $i = 0$ car il s'agit respectivement de couches liquides et solides. Par ailleurs, nous avons vu que les variations avec l'incompatibilité de la température critique des couches d'argon adsorbées sur des halogénures lamellaires s'explique très bien à l'aide de celle de l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbat avec i . Cette dernière remarque suggère d'ailleurs que le relief de potentiel n'a peut être aucune influence directe sur la température critique. Ceci est d'ailleurs en accord avec d'autres résultats malheureusement incomplets, par exemple l'allure non critique de la première marche de l'argon sur CaF_2 ($i = +0,5\%$) à 77 K déterminée par DAVIS / 17 / et celles critiques à des températures supérieures par EDELHOCH et TAYLOR / 18 / alors que la forme d'un site de la surface de CaF_2 est très différente de celle d'un site de CdCl_2 .

On notera, comme l'ont fait LARHER / 1 /, NARDON / 4 / et NARDON et LARHER / 5 /, que le relief de potentiel de la surface adsorbante joue un rôle indirect sur le comportement critique de la couche adsorbée dans la mesure où il empêche la formation d'un liquide 2 D sur les halogénures lamellaires dont la température critique est inférieure à celle du solide 2 D et impose une structure à la couche adsorbée.

VII.8 - Quelques hypothèses qui concernent le comportement critique des couches d'argon et de méthane au voisinage de $i = 0$

Nous avons, dans le paragraphe précédent, montré que ni la position du maximum de la température critique ni les différences observées entre les maxima des premières et deuxième couches ne pouvaient être expliquées par le rôle du relief de potentiel de la surface adsorbante en tant que stabilisateur de la couche adsorbée. Il faut donc invoquer d'autres raisons à ces phénomènes :

1 - Position du maximum de la température critique

Nous avons omis jusqu'à présent de remarquer que le maximum de la température critique de la première couche adsorbée se trouve sensiblement à la même incompatibilité que celui de l'énergie libre que nous avons mis en évidence dans le paragraphe V.4. Cette coïncidence est suffisamment troublante pour se demander si la température critique n'est pas reliée à la contribution à l'énergie libre de la couche adsorbée des interactions adsorbat-adsorbat plutôt qu'à l'énergie potentielle.

Nous avons signalé dans le paragraphe VII.3 que les modèles de réseau ignorent les vibrations des atomes. On sait que cette hypothèse conduit à ignorer entre autres l'entropie et la contribution des vibrations à l'énergie interne de la phase dense / 8 / dans l'établissement des relations entre la température et la pression d'une marche. Aussi on peut se demander si un modèle plus complexe prenant en compte les vibrations, relieraient encore la température critique à l'énergie potentielle ou plutôt à une grandeur ressemblant à l'énergie libre.

2 - Différences des maxima des températures critiques avec le numéro de la couche

Afin d'essayer de comprendre pourquoi on observe une température critique plus élevée en première qu'en deuxième couche, nous devons regarder ce qui les distingue. Nous admettons que le relief de potentiel de la surface adsorbante n'est pas très différent.

On peut d'emblée éliminer l'influence d'un champ électrique où la contribution aux interactions adsorbat-adsorbat dues aux forces à trois corps qui créeraient de toutes manières plus de forces répulsives dans la première couche que dans la deuxième / 2 /. Par contre, on peut remarquer que les vibrations d'un atome de la première couche sont peut être sensiblement différentes de celles de la deuxième. En effet, alors que la surface présentée à un atome de la première couche est constituée d'anions dont les vibrations sont faibles, celle présentée à un atome de la deuxième couche est constituée d'atomes de la même espèce dont les vibrations sont comparables à celles des atomes de la deuxième couche adsorbée. On peut alors invoquer un rôle de déstabilisation des atomes de la deuxième couche adsorbée par les vibrations de ceux de la première qui entraînerait un abaissement de sa température critique.

VII.9 - Comparaison des températures critiques de l'argon et du méthane adsorbés sur des halogénures lamellaires

Nous avons déjà signalé dans les paragraphes précédents un certain nombre de points communs du comportement critique des couches d'argon et de méthane adsorbés sur des halogénures lamellaires :

- maximum de T_{2c} pour $i \simeq 3\%$,
- différences des températures critiques maxima des premières et deuxièmes couches adsorbées,
- variation de T_{2c} qualitativement identiques avec l'incompatibilité.

On remarque néanmoins en comparant les figures VII.1 et VII.2 que le rapport $\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$ maximum n'est pas le même pour l'argon (0,54) et pour le méthane (0,49 - 0,50) en première couche. Cette différence avait d'ailleurs déjà été signalée par NARDON / 4 / puis par NARDON et LARHER / 5 / qui n'avaient pu que suggérer une étude plus complète de l'adsorption de l'argon afin de comprendre ce phénomène. En effet, NARDON / 4 / avait remarqué qu'on ne pouvait guère invoquer le rôle de

l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant en supposant qu'une énergie plus forte provoque une élévation de la température critique puisque le méthane est plus fortement adsorbé que l'argon. Nous avons vu d'autre part qu'il ne se dégage pas une conclusion nette quant à l'influence du relief de potentiel de la surface sur la température critique. Il semble alors plus simple de chercher une explication en utilisant les propriétés spécifiques de chacun des adsorbats solides.

Tout d'abord, nous utilisons comme référence de température critique celle de l'adsorbat liquide. Cette méthode possède l'avantage que le méthane et les gaz rares liquides obéissent à une loi d'états correspondants / 9 /. Par contre, il n'en est pas de même des solides pour le méthane. On peut le constater simplement en regardant sur le Tableau VII.3 le rapport de la température de fusion à la température critique ou les entropies de fusion.

TABLEAU VII.3

Température réduite et entropie de fusion des gaz rares et du méthane

	Ar	Kr	Xe	CH ₄
T_f / T_{3c}	0,556	0,554	0,556	0,474
$\Delta S_f / R$	1,7	1,7	1,7	1,25

La valeur plus faible de $\frac{T_{tr}}{T_{3c}}$ et de $\frac{\Delta S_f}{R}$ pour le méthane que pour les gaz rares peut être exprimée d'une manière un peu simpliste en disant que dans le premier cas le solide est plus proche du liquide que dans le deuxième. En supposant que cette propriété se conserve en deux dimensions on peut comprendre que la température critique réduite maximum $\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$ est plus faible pour le méthane que pour les gaz rares adsorbés.

Ceci est d'autant plus raisonnable que les températures critiques réduites des liquides 2 D sont à peu près égales (adsorption sur le graphite) si on admet que T_{2c} CH₄-graphite est connue.

Une telle hypothèse signifie que $(\frac{T_{2c}}{T_{3c}})$ maximum est le même pour les gaz rares adsorbés solides. Nous avons tenté de vérifier cette implication en étudiant l'adsorption en première et en deuxième couche du Xe sur CaI₂ ($i \simeq 0$). On verra sur les figures IV.22 et IV.23 que les isothermes obtenues sont malheureusement sensiblement plus inclinées que celles étudiées à basse température dans le cas de l'argon, ceci pouvant être dû soit au fait que nous n'avons pas su trouver les bonnes conditions de fonctionnement de notre cryostat dans cette zone inhabituelle de température, soit à la qualité de l'échantillon. Malgré cette difficulté, la méthode des pentes que nous avons introduit dans le paragraphe VII.2 nous a permis de calculer :

$$T_{2c}^{(1)} = 155 \pm 5 \text{ K} \quad \text{et} \quad T_{2c}^{(2)} = 142 \pm 5 \text{ K}$$

ou encore :

$$\frac{T_{2c}^{(1)}}{T_{3c}} = 0,53 \pm 0,02 \quad \text{et} \quad \frac{T_{2c}^{(2)}}{T_{3c}} = 0,49 \pm 0,02$$

On remarquera que ces dernières valeurs sont comparables à celles obtenues pour l'adsorption de l'argon sur CdCl₂ dont l'incompatibilité est la même, soit :

$$\frac{T_{2c}^{(1)}}{T_{3c}} = 0,52 \quad \text{et} \quad \frac{T_{2c}^{(2)}}{T_{3c}} = 0,48$$

D'autres résultats expérimentaux confirment notre hypothèse. Ainsi on peut s'intéresser à la température critique des deuxièmes couches d'argon et de krypton adsorbés sur le graphite. Etant donné ce que nous avons dit dans le Chapitre VI, nous savons que ces deuxièmes couches sont des solides 2 D qui ont sensiblement la structure de la face (111) de l'adsorbat solide. Appliquée aux résultats de PRENZLOW et

HALSEY / 10 /, la méthode des pentes permet d'estimer la température critique de la deuxième couche d'argon sur le graphite à $T_{2c}^{(2)} = 69 \pm 1 \text{ K}$ ou $\frac{T_{2c}}{T_{3c}} = 0,46$. Un article récent dû à PUTNAM et FORT / 11 / montre quelques deuxième marches du krypton sur le graphite qui permettent d'estimer une température critique située entre 95 et 99 K. En prenant $T_{2c}^{(2)} = 97 \text{ K}$ on obtient un rapport $\frac{T_{2c}}{T_{3c}} = 0,46$ sensiblement égal au précédent.

On voit donc à l'analyse de résultats malheureusement trop peu nombreux, qu'on peut relier la température critique de couches adsorbées ayant une structure triangulaire compacte aux propriétés particulières des solides correspondants en 3 dimensions.

VII.10 - Températures critiques des gaz rares adsorbés sur des réseaux carrés

Quoique l'étude de l'adsorption sur des réseaux carrés ne fasse pas partie de notre sujet de thèse, il nous a semblé intéressant de comparer les températures critiques obtenues pour de tels systèmes à celles que nous observons. Pour cela nous devons inventorier les températures critiques citées dans la littérature pour l'adsorption de gaz simples sur des réseaux carrés et déterminés à partir d'un réseau d'isotherme.

TABEAU VII.4

Température critique du krypton adsorbé sur des réseaux carrés

Couple	T_{2c}	Références
Kr - NaBr	79	FISHER et MAC MILLAN / 13 /
Kr - NaCl	80	TAKAISHI et MOHRI / 14 /
Kr - KCl	75,5	"
Kr - RbCl	76	"

A la vue du Tableau VII.4, on a l'impression qu'il y a une bonne corrélation entre les différents résultats puisque le paramètre de NaBr est compris entre celui de NaCl et celui de KCl. En fait, un examen minutieux de ce problème va nous révéler que toutes ces températures critiques sont probablement fausses par défaut.

Remarquons tout d'abord que FISHER et MAC MILLAN / 13 / ont cherché avant tout à calculer la température critique du krypton adsorbé sur NaBr en utilisant un modèle. TAKAISHI et MOHRI / 14 /, par ailleurs, ont déterminé leurs températures critiques comme le passage d'une marche strictement verticale à une marche un peu inclinée, une méthode de détermination assez douteuse si l'on pense que l'obtention de la face (001) d'un cristal cubique type NaCl nécessite de casser des liaisons chimiques, une raison pour ne jamais obtenir de faces cristallines parfaitement uniformes et donc des marches strictement verticales. Si on regarde leurs isothermes, on ne remarque rien qui ressemble à une divergence critique au-delà des températures critiques qu'ils préconisent. Il en est de même pour celle de Kr sur NaBr de FISHER et MAC MILLAN / 13 /. Plus décisives sont les déterminations d'isothermes de krypton sur NaBr, NaCl et KCl faites par ROSS et HINCHEN / 15 / à 77 et 90 K. Ainsi on peut voir que la première marche du krypton adsorbé sur un échantillon très uniforme de NaCl à la même pente à ces deux températures. Il en est de même de l'adsorption du krypton sur NaBr qui est malheureusement un peu moins uniforme. Ceci signifie que de toute manière la température critique de ces deux derniers couples est supérieure à 90 K. L'examen des deux isothermes de Kr sur KCl suggère que la température critique est comprise entre 77 et 90 K. On trouve donc dans tous les cas que les auteurs cités dans le Tableau VII.4 ont sous-estimé leurs températures critiques. Nous avons dressé dans le Tableau VII.5 une liste de celles que l'on peut déduire à partir des isothermes qui ont été publiées à ce jour.

Nous constatons à l'examen de ce tableau que nos connaissances sont très partielles en ce qui concerne l'adsorption sur les réseaux carrés. Remarquons tout d'abord que LiF a une incompatibilité telle que l'on peut y former une couche carrée de krypton occupant les sites deuxièmes voisins de la surface, ce qui correspond à une incompatibilité

TABLEAU VII.5

Estimation des températures critiques du krypton adsorbé sur des réseaux carrés en fonction de l'incompatibilité dimensionnelle $i' = \frac{a' - d}{d}$ où a' est la distance entre anions premiers voisins de la surface

Adsorption de Kr sur	i' %	T_{2c} (K)	$\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$	Références
LiF	- 30,0	≥ 90	$\geq 0,43$	/ 16 /
NaCl	- 2,0	> 90	$> 0,43$	/ 15 /
NaBr	+ 3,8	≥ 90	$\geq 0,43$	/ 15 /
KCl	+ 9,3	81 ?	0,39	/ 14 , 15 /
RbCl	+ 14,3	81,5 ?	0,39	/ 14 /

$i' = - 1,1$ %. On constate alors que lorsque l'incompatibilité est faible, $\frac{T_{2c}}{T_{3c}} \geq 0,43$, au contraire dans les cas d'incompatibilité plus élevée (KCl , RbCl) on retrouve à peu près le rapport $\frac{T_{2c}}{T_{3c}} = 0,39$ que l'on observe pour les couples gaz rares ou méthane-halogénure lamellaire ayant une mauvaise incompatibilité dimensionnelle. Ceci signifie probablement que pour $i' \simeq 0$ on peut former des couches carrées de krypton sur les halogénures alcalins.

VII.11 - Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que les températures critiques 2 D des gaz simples sont très différentes selon la structure de l'adsorbant et d'autant plus élevées que la phase adsorbée est dense. Ainsi pour les gaz rares, elle est égale à 0,40 pour un liquide, $\geq 0,43$ pour une couche carrée compacte et 0,54 pour un réseau triangulaire compact.

Ceci est en accord avec l'idée que cette température critique est proportionnelle à une énergie d'interaction adsorbat-adsorbat.

Néanmoins, cette étude fait ressortir le caractère très partiel de nos connaissances sur les phénomènes critiques 2 D et notamment sur les différents facteurs autres que les interactions adsorbat-adsorbat qui déterminent la température critique. L'étude de l'adsorption du méthane puis de l'argon sur les halogénures lamellaires a permis d'observer quelques résultats tels que le maximum de T_{2c} décalé vers $i > 0$ où la différence des températures critiques des premières et deuxièmes couches adsorbées qui nous ont permis d'avancer des hypothèses jusque là informulées. Par ailleurs, l'étude comparée de l'argon et du méthane fait ressortir un comportement critique de chaque adsorbat que l'on peut relier à des propriétés de son solide tridimensionnel.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII

- 1 - LARHER Y.
Thèse, Orsay, 1970.
Rapport CEA - R 4089 (1971).
- 2 - LARHER Y.
4^e Conférence Internationale de Thermodynamique Chimique, 7, 5 (1975).
- 3 - FISHER M.E.
Reports on progress in physics, 30, 615 (1967).
- 4 - NARDON Y.
Thèse, Nancy, 1972.
Note CEA - N 1574 (1974).
- 5 - NARDON Y. et LARHER Y.
Surf. Sci., 42, 299 (1974).
- 6 - THOMY A. et DUVAL X.
J. Chim. Phys., 67, 1101 (1970).
- 7 - REGNIER J.
Thèse 3^{ème} Cycle, Nancy, 1969.

- 8 - LARHER Y.
Physica, 42, 455 (1969).
- 9 - FOWLER R. et GUGGENHEIM E.A.
Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, 1956.
- 10 - PRENZLOW C.F. et HALSEY G.D. Jr.
J. Phys. Chem., 61, 1158 (1957).
- 11 - PUTNAM F.A. et FORT F.
J. Phys. Chem., 79, 459 (1975).
- 12 - GILQUIN B.
Résultats non publiés.
- 13 - FISHER B.B. et MAC MILLAN W.G.
J. Chem. Phys., 28, 549 (1958).
- 14 - TAKAISHI T. et MOHRI M.
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 68, 1921 (1972).
- 15 - ROSS S., et HINCHEN J.J.
Clean Surfaces : Their preparation, characterization, Interfacial Study,
1970, 115-132.
- 16 - YU YAO Y.F.
J. Phys. Chem., 69, 2473 (1965).
- 17 - DAVIS B.W.
J. Coll. Int. Sci., 31, 353 (1969).
- 18 - EDELHOCH H. et TAYLOR H.S.
J. Phys. Chem., 58, 344 (1954).

APPENDICE 1

GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE L'ARGON SOLIDE ENTRE 55 ET 80 K

Nous avons déterminé l'énergie interne et l'entropie de l'argon solide entre 55 et 83 K en utilisant les mesures de capacité calorifique et de tension de vapeur de FLUBACHER et al. / 1 /.

La grandeur la plus directement accessible à partir de ces données est l'entropie de l'argon puisqu'on l'obtient en sommant $\frac{C_p}{T}$ entre 0 et T. Nous avons utilisé, pour le faire, une méthode d'intégration graphique et afin d'alléger notre travail nous avons estimé l'entropie autour de deux températures respectivement égales à 60 et 75 K.

En utilisant l'approximation $C_p(T) = C_p(T_0) + a(T - T_0)$, on obtient :

- autour de 60 K :

$$s^{(\infty)}(T) = 28,78 + 14,7 \ln \frac{T}{60} + 0,21 (T - 60) \quad \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

et autour de 75 K :

$$s^{(\infty)}(T) = 35,07 + 5,61 \ln \frac{T}{75} + 0,34 (T - 75) \quad \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

L'énergie interne est la somme de deux termes :

$$u^{(\infty)}(T) = h_o^{(\infty)} + \int_o^T C_p dT$$

Le deuxième terme est calculé de la même manière que l'entropie, ce qui permet d'obtenir :

- autour de 60 K :

$$\int_0^T C_p dT = 956,7 + 14,7 (T - 60) + 0,105 (T^2 - 60^2) \quad \text{J.mol}^{-1}$$

et autour de 75 K :

$$\int_0^T C_p dT = 1\,391,5 + 5,61 (T - 75) + 0,17 (T^2 - 75^2) \quad \text{J.mol}^{-1}$$

Il reste alors à déterminer l'énergie de sublimation de l'argon solide à 0 K. Pour cela on utilise les tensions de vapeur de l'argon solide en remarquant qu'elle peut s'écrire :

$$h_o^{(\infty)} = RT \log p^{(\infty)} + h^{(g)} - T \sigma + T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - \int_0^T C_p dT \quad (1)$$

dans cette expression $h^{(g)}$ et σ sont l'enthalpie et l'entropie de l'argon gazeux sous 1 N/m².

En se limitant à des températures où la tension de vapeur de l'argon est assez faible, on peut considérer le gaz comme parfait. Dans ce cas :

$$h^{(g)} = \frac{5}{2} RT \quad \text{et} \quad \sigma = R \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} (kTe)^{5/2}}{h^3}$$

ce qui, pour l'argon, équivaut à :

$$= 132,36 + 20,79 \ln T \quad \text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

En fait, les plus basses valeurs de tensions de vapeur qu'aient déterminées FLUBACHER et al. sont de l'ordre de 25 torr, aussi on doit tenir compte de l'imperfection

du gaz dans notre calcul. Ceci revient à ajouter au deuxième terme de (1) la grandeur $B_p^{(\infty)}$ où B est le deuxième coefficient du viriel de l'argon. Nous avons calculé B en utilisant l'équation empirique de GUGGENHEIM / 2 / :

$$\frac{B}{v_c} = 0,44 + 1,40 \left[1 - \exp \left(0,75 \cdot \frac{T_c}{T} \right) \right]$$

avec $v_c = 75,3 \text{ cm}^3$ et $T_c = 150,8 \text{ K}$, dont WEIR et al. / 3 / ont montré qu'elle rendait bien compte de leurs résultats expérimentaux entre 80 et 190 K.

On voit sur le Tableau I que la valeur calculée de $h_o^{(\infty)}$ présente une légère dérive avec la température, néanmoins nous pouvons adopter avec une bonne précision : $h_o^{(\infty)} = -7752 \text{ J.mol}^{-1}$ qui est à peu près la moyenne des valeurs calculées.

On peut maintenant calculer $u^{(\infty)} = h_o^{(\infty)} + \int_0^T C_p dT$. On obtient :

- autour de 60 K :

$$u^{(\infty)} = -6795 + 14,7 (T - 60) + 0,105 (T^2 - 60^2) \quad \text{J.mol}^{-1}$$

et autour de 75 K :

$$u^{(\infty)} = -6360 + 5,61 (T - 75) + 0,17 (T^2 - 75^2) \quad \text{J.mol}^{-1}$$

TABLEAU I

Valeur de l'enthalpie de sublimation à 0 K calculée à partir de quelques tensions de vapeur de FLUBACHER et al.

T K	P N/m ²	$-h_o^{(\infty)}$ J.mol ⁻¹
67,818	4 705	7 746
69,018	6 009	7 747,5
70,081	7 385	7 750,5
71,870	10 403	7 750
73,602	14 207	7 751
75,430	19 444	7 752,5
76,991	25 092	7 754
77,218	25 984	7 755,5
79,606	37 701	7 755,5
80,902	45 690	7 756
82,593	58 221	7 756
83,639	67 278	7 756,5

REFERENCES

- 1 - FLUBACHER P., LEAD BETTER A.J. et MORRISON J.A.
Proc. Phys. Soc., 78, 1449 (1961).
- 2 - GUGGENHEIM E.A.
Applications of Statistical Mechanics, 1966.
(Clarendon Press, Oxford).
- 3 - WEIR R.D., MYNN JONES I., ROWLINSON J.S. et SAVILLE G.
Trans. Far. Soc., 63, 1320 (1967).

APPENDICE 2

ENTRAÎNEMENT DE L'ARGON PAR LA VAPEUR DE MERCURE

Nous avons mesuré l'entraînement de l'argon par la vapeur de mercure en comparant les mesures de pression faites au McLeod et à l'aide d'un baratron. Nous avons représenté sur la figure I un schéma de principe de la mesure. Plusieurs auteurs ont étudié expérimentalement ce phénomène / 1 / et ont montré que l'entraînement d'un gaz par la vapeur de mercure est une fonction entre autre du rayon de la canalisation qui relie le McLeod au bain d'azote (voir figure I) et de la tension de vapeur du mercure à la température du laboratoire. Si on se reporte à la figure III.1 du Chapitre II, on constate qu'il est difficile de connaître le rayon de la canalisation puisque ce n'est pas simplement un tuyau rectiligne mais qu'il existe sur son parcours des étranglements (bille de verre) et des coudes de section variable. Aussi on ne peut pas appliquer simplement les résultats des auteurs déjà cités.

Nous avons déjà dit dans les techniques expérimentales qu'au cours de nos expériences la température du laboratoire était maintenue à $23 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Nous avons, au cours de cette expérience, apporté un soin minutieux à maintenir la température du laboratoire à 23°C ; en effet, la tension de vapeur du mercure varie sensiblement avec la température et l'entraînement lui est directement proportionnel.

Les points de la figure II sont nos résultats expérimentaux. La dispersion des points autour de la courbe que nous avons tracée est due probablement autant aux variations de la température du laboratoire qu'à la précision du McLeod et du Baratron.

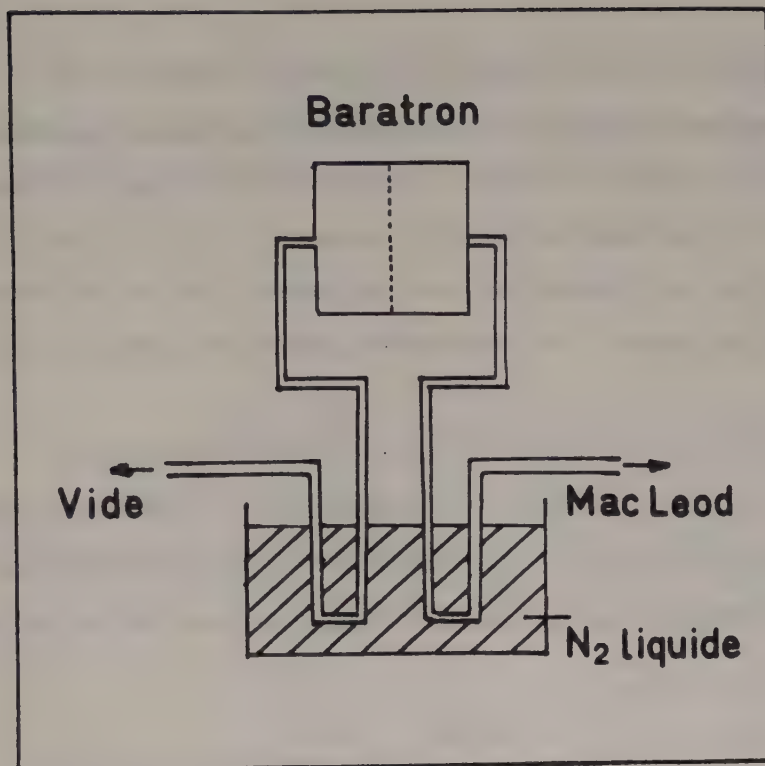


Figure 1 - Schéma du montage permettant de mesurer l'entraînement de l'argon par la vapeur de mercure.

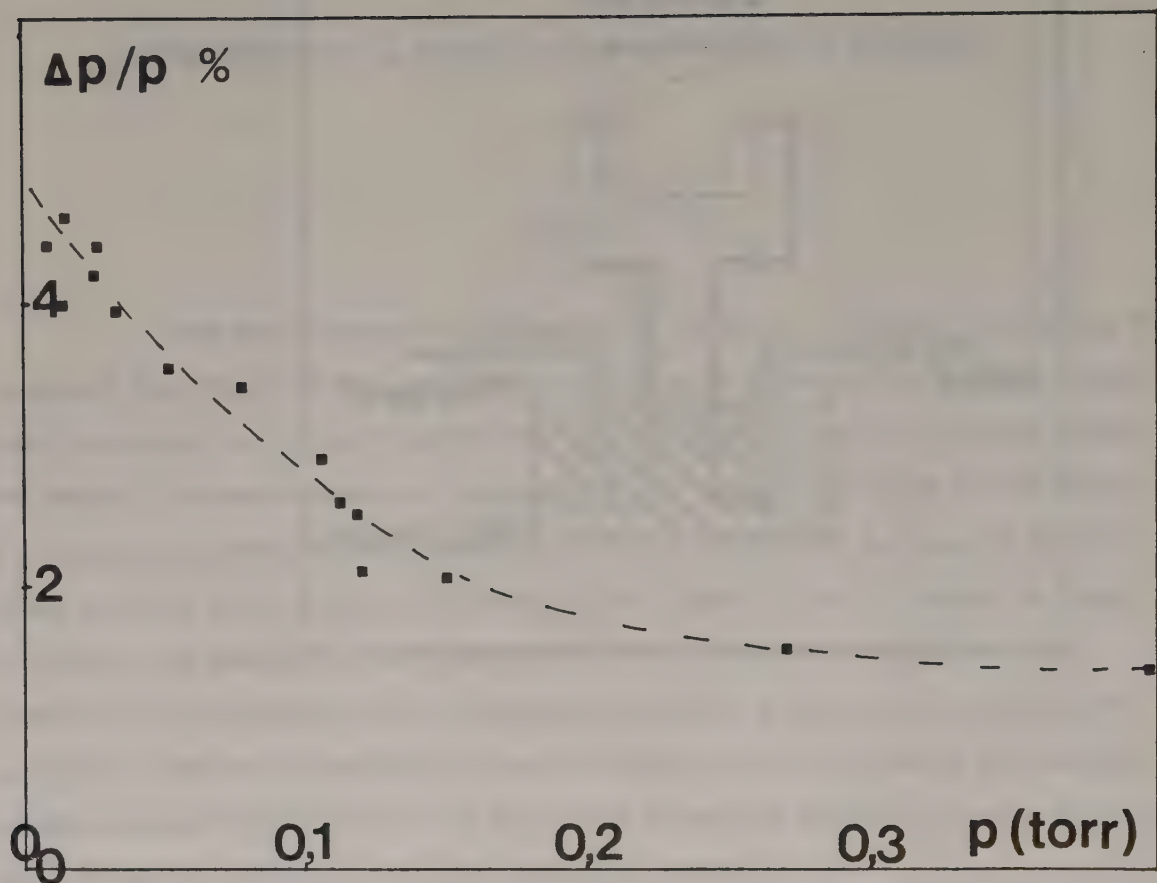


Figure 11 - Entraînement de l'argon par la vapeur de mercure :

$$\frac{P_{\text{Baratron}} - P_{\text{Mc L}}}{P_{\text{Mc L}}} \quad V_S \quad P_{\text{Mc L}}$$

Ce dernier est, en effet, susceptible de mesurer des pressions allant jusqu'à 10^{-3} torr avec une précision supérieure à 1 %. En fait on a été obligé de refaire un étalonnage de zéro entre chaque mesure car il n'était pas stable à mieux de 10^{-4} torr.

On constate à l'examen de la figure 11 que la différence relative de pression entre le baratron et le McLeod n'est pas nulle à 0,4 torr alors que les résultats des autres auteurs montrent que l'entraînement par la vapeur de mercure est négligeable au-delà de 0,1 torr. ENAULT / 2 / a remarqué le même phénomène en étudiant l'entraînement par la vapeur de mercure de plusieurs gaz avec un appareil très similaire au nôtre et l'a expliqué en invoquant une erreur systématique sur la mesure des pressions au McLeod.

Nous avons, comme l'a déjà fait LARHER / 3 /, comparé les pressions mesurées au McLeod et au manomètre à huile entre 0,5 et 1,2 torr. Quoique la comparaison soit délicate puisque la différence que l'on veut observer est du même ordre de grandeur que la précision des appareils, on obtient sur six points mesurés :

$$\frac{P_{\text{huile}} - P_{\text{Mc L}}}{P_{\text{Mc L}}} = 1,16 \pm 0,17 \% ,$$

une valeur raisonnable si on la compare aux 1,4 % obtenus en comparant le baratron et le McLeod.

Compte tenu de cette dernière remarque on peut calculer (1) la valeur maximum de l'entraînement pour un système de géométrie simple en prenant comme rayon de la canalisation celui du tube qui en constitue la plus grande partie. Un tel calcul donne $(\frac{\Delta P}{P})_{\text{max}} = 0,042$, une valeur qui, si on la compare à celle du maximum expérimental moins l'erreur systématique sur la pression du McLeod, lui est à peu près 1,3 fois supérieur. Ce rapport est très similaire à celui obtenu par ENAULT / 2 / pour un certain nombre d'autres gaz mesurés avec un appareil semblable au nôtre.

REFERENCES

- 1 - SENSUI Y.
Vac. Sci. and Techn., 20, 539 (1974).
- 2 - ENAULT A.
Thèse, Nancy, à paraître.
- 3 - LARHER Y.
Thèse, Orsay, 1970.
Rapport CEA - R 4089 (1971).

APPENDICE 3

TENSIONS DE VAPEUR DU XENON ENTRE 140 ET 155 K

Afin de connaître la valeur des tensions de vapeur du xénon entre 140 et 155 K, nous avons utilisé un travail dû à MAURICE / 1 / qui a mesuré les tensions de vapeur du xénon vers 90 K et à partir des capacités calorifiques mesurées par d'autres auteurs a mesuré $\int_0^{90} \frac{C_p}{T} dT$ et $\int_0^{90} C_p dT$. Cet ensemble lui a permis de déterminer une valeur de l'enthalpie de sublimation du xénon solide à 0 K égale à $-15\,844 \text{ J.mol}^{-1}$.

Nous avons mesuré par intégration graphique $\int_{90}^{140} C_p dT$ et $\int_{90}^{140} \frac{C_p}{T} dT$ en utilisant les capacités calorifiques déterminées par CLUSIUS et RICCOBONI / 2 /. Ceci nous permet de connaître les grandeurs thermodynamiques du xénon solide vers 140 K et en tenant compte de l'imperfection du gaz (en utilisant l'équation empirique de GUGGENHEIM / 3 / : $\frac{B}{v_c} = 0,44 + 1,40 \left(1 - \exp\left(-\frac{0,75 T_c}{T}\right)\right)$ avec $v_c = 118,8 \text{ cm}^3$ et $T_c = 289,75 \text{ K}$), d'écrire la relation entre la pression de vapeur du xénon solide et sa température :

$$\log p^{(\infty)} = - \frac{h^{(g)} - h_o^{(\infty)} + \int_0^T C_p dT}{RT} + \frac{- \int_0^T \frac{C_p}{T} dT}{R} - \frac{B p^{(\infty)}}{RT}$$

soit dans le domaine de température 140-155 K :

$$\log_{10} p_{N/m}^2 = - \frac{803,06}{T} + 9,873$$

On a obtenu par ailleurs :

$$s^{(\infty)}(T) = 60,77 + 22,9 \log \frac{T}{140} + 0,067 (T - 140) \quad J.mol^{-1}.K^{-1}$$

$$u^{(\infty)}(T) = - 12\,468 + 22,9 (T - 140) + 0,033 (T^2 - 140^2) \quad J.mol^{-1}$$

L'ensemble de ces grandeurs a été utilisé dans l'étude du couple Xe-CaI₂ et la comparaison des isothermes dont la température était mesurée avec un thermomètre à tension de vapeur de CF₄ et de xénon nous a permis d'observer la cohérence entre ces tensions de vapeur calculées et celles déterminées par SIMON et al. / 4 /.

REFERENCES

- 1 - MAURICE P.
Thèse CNAM, Paris, 1970.
Note CEA - N 1680 (1973).
- 2 - CLUSIUS K. et RICCOBONI L.
Z. Phys. Chem., B 38, 81 (1938).
- 3 - GUGGENHEIM E.A.
Applications of Statistical Mechanics, 1966.
(Clarendon Press, Oxford).
- 4 - SIMON M., KNOBLER C.M. et DUNCAN A.G.
Cryogenics, 1967, 138.

APPENDICE 4

TENSIONS DE VAPEUR DE L'AZOTE ENTRE 55 ET 63 K

GIAUQUE et CLAYTON / 1 / ont déterminé les tensions de vapeur de l'azote solide entre 55 et 63 K. Ces mesures étant relativement anciennes, nous avons vérifié qu'elles sont cohérentes avec celles déduites des mesures de capacité calorifique et en utilisant le point triple de l'azote solide comme référence de pression. Nous avons utilisé les mesures de capacité calorifiques de BAGATSKII et al. / 2 / entre 0 et 14,5 K et au-delà celles de GIAUQUE et CLAYTON / 1 /. L'intégration entre $T = 0$ K et le point triple de $C_p(T)$ et $\frac{C_p}{T}(T)$ a été faite à l'aide d'un planimètre. Nous avons obtenu :

$$\int_0^{63,14} C_p dT = 1\,763 \text{ J.mol}^{-1}$$

et
$$\int_0^{63,14} \frac{C_p}{T} dT = 50,19 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

On peut comparer cette dernière valeur à celle obtenue par GIAUQUE et CLAYTON / 1 / à partir de leurs mesures de capacité calorifique. Ils ont obtenu $\int_0^{63,14} \frac{C_p}{T} dT = 50,55 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. L'accord est satisfaisant et d'autant plus que ces auteurs se possédaient pas de données de capacité calorifique en dessous de 15 K.

La relation qui lie la pression de vapeur de l'azote solide à sa température s'écrit :

$$\log p = - \frac{h^{(g)} - u^{(\infty)}}{RT} + \frac{\sigma - s^{(\infty)}}{R} - \frac{B p^{(\infty)}}{RT}$$

- $h^{(g)}$ est l'enthalpie de l'azote gazeux : $h^{(g)} = \frac{7}{2} RT$

- σ son entropie sous 1 N/m^2

$$\sigma = \sigma_{\text{trans}} + \sigma_{\text{rot}} = R \ln \left(\frac{2 \pi M k T}{N h^2} \right)^{3/2} \frac{kT}{p} e^{5/2} \\ + R \ln \frac{8 \pi^2 I k T e}{\sigma' h^2}$$

avec $\sigma' = 2$ et $I = \mu r_e^2$

Le calcul de ces grandeurs permet d'obtenir :

$$\sigma = 121,47 + 67,03 \log_{10} T \quad \text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

B est le deuxième coefficient du viriel de l'azote gazeux. Nous avons utilisé les valeurs préconisées par STROBRIDGE / 3 / qui est égale à $-360 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T = 60 \text{ K}$.

On voit qu'en tenant compte de l'entropie et de l'enthalpie de la transition de phase de l'azote à $35,61 \text{ K}$ dont nous avons emprunté les valeurs à GIAUQUE et CLAYTON / 1 / la seule valeur non déterminée est l'enthalpie de sublimation de l'azote à 0 K . Nous la calculons en écrivant qu'elle est égale à :

$$h_o^{(\infty)} = RT \log p^{(\infty)} + h^{(g)} - \int_0^T C_p dT + T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - \Delta h_{\text{tr}}(35,61) \\ + T \Delta s_{\text{tr}}(35,61) - T\sigma + B p^{(\infty)}$$

et en utilisant les valeurs de la température et de la pression du point triple proposées par MOUSSA et al. / 4 / : $T_{tr} = 63,14 \text{ K}$, $P_{tr} = 12\,517 \text{ N/m}^2$. On obtient ainsi

$$h_o^{(\infty)} = -6\,918 \text{ J.mol}^{-1}.$$

Ainsi muni de toutes les grandeurs thermodynamiques nécessaires à l'établissement de la relation qui lie la pression de vapeur à la température, on obtient :

$$\log_{10} P_{\text{N/m}^2} = -\frac{351,1}{T} + 4,802 + 3,5 \log_{10} T - 0,0229 T \quad (1)$$

Nous avons comparé les pressions calculées à partir de cette relation à celles proposées par GIAUQUE et CLAYTON à partir de leurs mesures.

TABLEAU I

Comparaison des tensions de vapeur de N_2 solide calculées à partir des mesures de tension de vapeur de GIAUQUE et CLAYTON / 1 / et de la relation (1)

T_{K}	P_{Giauque} N/m^2	$P_{\text{de (1)}}$ N/m^2	$\frac{\Delta P}{P}$ %
55	1 797	1 779	1,0
59	5 013	4 989	0,5
63	12 184	12 133	0,4

On constate à l'examen du Tableau I que l'accord est assez satisfaisant quoique la différence relative des pressions semble augmenter lorsque la température diminue.

Ayant à utiliser pour la détermination de réseaux d'isotherme entre 55 et 65 K à la fois un thermomètre à tension de vapeur d'azote et d'oxygène, nous avons voulu vérifier la cohérence des deux thermomètres. Pour cela nous avons comparé les relations $\log p^{(2)}, \frac{1}{T}$ de la deuxième marche de l'argon sur PbI_2 en utilisant un thermomètre à azote ou à oxygène.

Nous avons déterminé à partir de quatre isothermes (55,62 - 58,42 - 61,07 et 65,20 K) dont la température était mesurée avec un thermomètre à oxygène :

$$\log_{10} p_{\text{N/m}}^2 = - \frac{397,9}{T} + 9,321$$

Ecart-type : $\sigma(397,9) = 1,2$ $\sigma(9,321) = 0,02$

et à partir de quatre isothermes (54,59 - 56,79 - 59,48 et 62,65 K) dont la température était mesurée avec un thermomètre à azote :

$$\log_{10} p_{\text{N/m}}^2 = - \frac{395,7}{T} + 9,290$$

Ecart-type : $\sigma(395,7) = 1,4$ $\sigma(9,29) = 0,024$

Quoique les deux relations écrites ci-dessus soient très proches l'une de l'autre, elles correspondent à deux droites à peu près parallèles qui diffèrent de

$\log p = 0,01$. Aussi nous avons préféré ôter systématiquement 0,01 au deuxième terme de la relation (1) afin de pouvoir raccorder les isothermes dont la température a été déterminée avec un thermomètre à azote ou à oxygène. Ceci est le cas de l'adsorption de l'argon :

- en première couche sur FeCl_2 , CaI_2 , PbI_2
- en deuxième couche sur NiCl_2 , MnI_2 et PbI_2

On peut voir, en se reportant aux tableaux correspondants du Chapitre IV, que l'erreur statistique sur l'entropie est toujours inférieure pour les deuxièmes couches adsorbées à $0,6 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

REFERENCES

- 1 - GIAUQUE W.F. et CLAYTON J.O.
J. Amer. Chem. Soc., 55, 4875 (1933).
- 2 - BAGATSKII M.I., KUCHERYAVY V.A., MANZHELII V.G. et
POPOV V.A.
Phys. Stat. Sol., 26, 453 (1968).
- 3 - STROBRIDGE T.R.
NBS Technical, Note 129 (1962).
- 4 - MOUSSA M.R., MUIJLWIJK R. et VANDIJK H.
Physica, 32, 90 (1966).

Manuscrit reçu le 23 janvier 1976

Vu, approuvé et Permis d'Imprimer
NANCY, le 17 novembre 1975
Le Président de l'Université de Nancy I

J.R. HELLUY



